

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de chimie physique

FACULTE DES SCIENCES

Professeur E.A.C. LUCKEN

Professeur Assistant M. GEOFFROY

---

# RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE RADICAUX COMPORTANT UN HETEROATOME DU GROUPE V

## THESE

Présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève pour obtenir  
le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Lucien GINET  
de  
Lancy (Genève)

Thèse No. 1838

Genève  
Service Rapide Offset  
1977



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41545929\\_0029](https://archive.org/details/IA41545929_0029)

UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de chimie physique

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur E.A.C. LUCKEN  
Professeur Assistant M. GEOFFROY

---

# **RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE RADICAUX COMPORTANT UN HETEROATOME DU GROUPE V**

## **THESE**

Présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève pour obtenir  
le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Lucien GINET  
de  
Lancy (Genève)

Thèse No. 1838

Genève  
Service Rapide Offset  
1977

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs E.A. LUCKEN, professeur ordinaire et M. GEOFFROY, professeur assistant, codirecteurs de thèse et M. SYMONS, professeur (Université de Leicester), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 12 octobre 1977

Le Doyen:  
*Bernard LEVRAT*

Thèse No. 1838



Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Chimie Physique de l'Université de Genève, sous la codirection des Professeurs E.A.C. Lucken et M. Geoffroy.

Je suis heureux d'exprimer ici ma sincère reconnaissance au Professeur E.A.C. Lucken pour l'intérêt continu qu'il a manifesté à l'égard de ce travail ainsi que pour les conseils et les encouragements qu'il m'a constamment prodigués.

Je désire remercier particulièrement le Professeur M. Geoffroy de m'avoir proposé cette recherche au cours de laquelle, par l'intermédiaire des nombreuses discussions constructives que nous avons eues ensemble, il m'a fait bénéficier de sa grande expérience et m'a toujours apporté son soutien.

Je remercie également le Professeur M.C.R. Symons, de l'Université de Leicester, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury.

Qu'il me soit permis d'adresser un merci sincère à Monsieur J. Diolot, électronicien du Département de Chimie Physique pour son aide précieuse et sa collaboration efficace en matière d'appareillage.

Enfin, je remercie Madame Roswitha Llinares pour la dactylographie de ce mémoire ainsi que mon épouse pour son soutien et sa patience au cours de la réalisation de ce travail.



# TABLE DES MATIERES

Page

|         |                                                         |    |
|---------|---------------------------------------------------------|----|
| I.      | INTRODUCTION                                            | 1  |
| II.     | METHODE                                                 | 3  |
| II.1.   | PIEGAGE DES RADICAUX                                    | 3  |
| II.1.1  | Choix de la méthode                                     | 3  |
| II.1.2  | Action des rayonnements sur les cristaux moléculaires   | 4  |
| II.1.3  | Avantages et inconvénients de la méthode du monocristal | 7  |
| II.2    | ELEMENTS THEORIQUES                                     | 10 |
| II.2.1  | L'Hamiltonien de spin                                   | 10 |
| II.2.2  | Tenseur spectroscopique $g$                             | 13 |
| II.2.3  | Tenseur d'interaction hyperfine                         | 15 |
| II.2.4  | Tenseur d'interaction quadripolaire                     | 21 |
| II.2.5  | Résolution de l'hamiltonien de spin                     | 25 |
| III.    | TECHNIQUES EXPERIMENTALES                               | 27 |
| III.1   | CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES                     | 27 |
| III.1.1 | Substances                                              | 27 |
| III.1.2 | Obtention des monocristaux                              | 27 |
| III.1.3 | Irradiation                                             | 28 |
| III.1.4 | Spectromètres RPE                                       | 30 |
| III.1.5 | Support goniométrique                                   | 31 |
| III.2   | DETERMINATION EXPERIMENTALE DES TENSEURS RPE            | 36 |
| III.2.1 | Méthodes préliminaires                                  | 36 |
| III.2.2 | Méthodes définitives                                    | 38 |
| IV.     | RADICAUX $R_2\dot{A}$ (OU A EST UN ATOME DU GROUPE V)   | 41 |
| IV.1    | INTRODUCTION                                            | 41 |
| IV.2    | PARTIE EXPERIMENTALE                                    | 43 |
| IV.2.1  | Synthèse, préparation et irradiation des monocristaux   | 43 |
| IV.2.2  | Spectres et résultats                                   | 47 |

|            |                                                                                                 |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.2.2.1 A | Spectres obtenus avec un monocristal de $(\text{PhNH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$             | 47  |
| IV.2.2.2 A | Analyse des spectres et tenseurs RPE                                                            | 47  |
| IV.2.2.1 B | Spectres obtenus avec un monocristal $\text{Ph}_3\text{As}(\text{O})$                           | 49  |
| IV.2.2.2 B | Analyse des spectres et tenseurs RPE                                                            | 51  |
| IV.2.2.1 C | Spectres obtenus avec un monocristal de $\text{Ph}_3\text{Sb}$                                  | 54  |
| IV.2.2.2 C | Analyse des spectres et tenseurs RPE                                                            | 56  |
| IV.3       | DISCUSSION DES RESULTATS                                                                        | 61  |
| IV.3.1     | Structure des radicaux du type $\text{R}_2\dot{\text{A}}$                                       | 61  |
| IV.3.1.1   | Remarques générales                                                                             | 61  |
| IV.3.1.2   | Couplage hyperfin magnétique                                                                    | 63  |
| IV.3.1.3   | Facteur spectroscopique g                                                                       | 68  |
| IV.3.1.4   | Interaction quadripolaire                                                                       | 72  |
| IV.3.2     | Rôle de la nature de A sur la configuration électronique du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$ | 77  |
| IV.3.3     | Rôle des ligandes                                                                               | 80  |
| V.         | RADICAUX FORTEMENT LOCALISES SUR UN ATOME DE PHOSPHORE                                          | 83  |
| V.1        | INTRODUCTION                                                                                    | 83  |
| V.2        | CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES                                                             | 85  |
| V.2.1      | Synthèse, préparation et irradiation des monocristaux                                           | 85  |
| V.2.2      | Relation entre le repère RPE et la maille cristalline                                           | 86  |
| V.2.3      | Composition des spectres                                                                        | 87  |
| V.3        | RADICAUX $\text{A}, \text{B}_1$ ET $\text{B}_2 : \text{R}_4\dot{\text{P}}$                      | 89  |
| V.3.1      | Stabilité, paramètres RPE                                                                       | 89  |
| V.3.2      | Discussion                                                                                      | 92  |
| V.4        | RADICAUX $\text{C}_1, \text{C}_2$ ET D                                                          | 95  |
| V.4.1      | Description des spectres et stabilité                                                           | 95  |
| V.4.2      | Discussion                                                                                      | 99  |
| V.5        | RADICAUX E                                                                                      | 103 |
| V.5.1      | Stabilité, paramètres RPE                                                                       | 103 |
| V.5.2      | Discussion                                                                                      | 104 |

|                                                                                                                                                                                   | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| VI. RADICAUX CENTRES SUR UN CARBONE EN $\alpha$ D'UN ATOME DE PHOSPHORE                                                                                                           | 106  |
| VI.1 INTRODUCTION                                                                                                                                                                 | 106  |
| VI.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES                                                                                                                                                    | 107  |
| VI.2.1 Préparation et irradiation des monocristaux                                                                                                                                | 107  |
| VI.3 SPECTRES RPE ET TENSEURS HYPERFINS                                                                                                                                           | 108  |
| VI.3.1 Radical $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ piégé dans un monocristal de $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ | 108  |
| VI.3.1.1 Description des spectres (partie centrale)                                                                                                                               | 108  |
| VI.3.1.2 Tenseurs hyperfins du radical A                                                                                                                                          | 110  |
| VI.3.2 Radical $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ piégé dans un monocristal $(\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\text{CH}_3)\text{Cl}^-$                              | 112  |
| VI.3.2.1 Description des spectres                                                                                                                                                 | 112  |
| VI.3.3.3 Tenseurs hyperfins                                                                                                                                                       | 113  |
| VI.4 DISCUSSION DES RESULTATS                                                                                                                                                     | 115  |
| VI.4.1 Interaction hyperfine à 77°K                                                                                                                                               | 115  |
| VI.4.2 Mouvement du groupe $\dot{\text{C}}\text{H}_2$                                                                                                                             | 122  |
| VI.4.2.1 Etude expérimentale                                                                                                                                                      | 122  |
| VI.4.2.2 Analyse du mouvement dans le radical $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$                                                                               | 124  |
| VI.4.3 Evaluation de la barrière de potentiel par un calcul d'orbitales moléculaires C.N.D.O. (Complete Neglect of Differential Overlap)                                          | 128  |
| VII. EXEMPLE DE RADICAL LOCALISE SUR UN HETERO-ATOME DE LA COLONNE IV                                                                                                             | 134  |
| VII.1 INTRODUCTION                                                                                                                                                                | 134  |
| VII.2 PARTIE EXPERIMENTALE                                                                                                                                                        | 135  |
| VII.2.1 Synthèse, préparation et irradiation des monocristaux                                                                                                                     | 135  |
| VII.2.2 Analyse des spectres RPE et résultats                                                                                                                                     | 135  |
| VII.3 DISCUSSION                                                                                                                                                                  | 139  |
| VII.3.1 Structure du radical $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e}$                                                                                                                  | 139  |
| CONCLUSION                                                                                                                                                                        | 143  |
| APPENDICE                                                                                                                                                                         | 145  |
| BIBLIOGRAPHIE                                                                                                                                                                     | 150  |



## I. INTRODUCTION

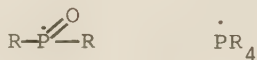
La chimie des composés comportant un hétéroatome du groupe V connaît actuellement un grand essor /1/, ces composés interviennent notamment: comme ligandes dans les complexes de coordination des métaux de transition /2/, comme agents de synthèse (réactions de Wittig /3/), comme intermédiaires réactionnels (radicaux aminyls  $R_2\dot{N}$  /4/).

Il est dès lors intéressant d'avoir plus d'information sur la nature des liaisons mises en jeu par l'hétéroatome dans de tels composés. Ainsi, par exemple, à l'exception de l'azote, les éléments du groupe V sont susceptibles de former des molécules neutres pentacoordonnées et il serait souhaitable pour de telles structures d'estimer l'éventuelle participation des orbitales d.

L'observation des radicaux localisés sur ces hétéroatomes est évidemment rendue difficile par suite de leur grande instabilité et rares sont les méthodes permettant d'accéder à la structure électronique de ces espèces. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) constitue sans aucun doute l'une des méthodes les mieux indiquées pour ce genre d'étude. En fait, pour fournir le maximum de renseignements, cette méthode nécessite d'étudier l'espèce paramagnétique considérée dans un système ordonné. Nous nous sommes donc proposés, au cours de ce travail, d'étudier par RPE des monocristaux irradiés de substances possédant un atome du groupe V, afin de piéger dans le réseau cristallin des radicaux contenant un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine. Les spectres correspondants ont été analysés de manière à obtenir les tenseurs spectroscopiques  $g$  et de couplage hyperfin magnétique avec le noyau de l'hétéroatome et dans le cas d' $^{75}\text{As}$  et  $^{121}\text{Sb}$  les tenseurs d'interaction quadripolaire. La connaissance de ces paramètres RPE nous a ainsi permis d'atteindre

les objectifs suivants :

- 1) Estimation du rôle de la nature de l'hétéroatome A sur la structure électronique et la conformation des radicaux du type  $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$ .
- 2) Identification des différents radicaux phosphorés créés lors de l'exposition aux rayons X de l'acide méthylène diphosphonique monocristallin et étude de structures du type :



- 3) Evaluation de la délocalisation du spin sur des systèmes du genre  $\text{Ph}_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et analyse du mouvement du groupe méthylène autour de la liaison P-C.

## II. METHODE

---

### II.1 PIEGEAGE DES RADICAUX

---

#### II.1.1 CHOIX DE LA METHODE

---

Depuis 1945, date à laquelle Zavoisky /5/ effectua les premières observations de résonance paramagnétique électronique (RPE), la méthode fut utilisée principalement pour étudier les propriétés des ions des métaux de transition. Au milieu des années 1950, on a réalisé que les substances solides soumises à un rayonnement de haute énergie présentaient des spectres de RPE indiquant la présence de radicaux libres dont les temps de vie étaient assez longs. Un certain nombre de travaux ont alors été accomplis en phase polycristalline dans le but d'identifier les radicaux formés. Il est apparu que les spectres obtenus étaient souvent très mal résolus et donc très difficiles à interpréter. En 1956, Uebersfeld /6/ obtient avec un monocristal de glycine irradié des spectres montrant une structure hyperfine complexe fortement dépendante de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. Il montrait ainsi que le radical était piégé dans un nombre relativement restreint d'orientations spécifiques. Le caractère anisotrope des interactions magnétiques devenait mesurable par RPE, permettant d'accéder plus directement à la structure électronique de la molécule radicalaire.

Par la suite, le procédé a pris une expansion considérable et de nombreuses études de radicaux organiques piégés dans des monocristaux ont permis, notamment de comprendre le mécanisme du couplage hyperfin des radicaux  $\pi/7/$ .

Cette technique s'étant révélée particulièrement intéressante dans le cas de substances purement organiques (radicaux essentiellement localisés sur C et N) ou minérales, il était donc naturel de l'appliquer aux produits organométalloïdiques en vue d'obtenir des radicaux contenant P, As ou Sb piégés à l'intérieur d'une matrice monocristalline.

## II.1.2 ACTION DES RAYONNEMENTS SUR LES CRISTAUX MOLECULAIRES

Les effets des radiations sur les substances solides sont à priori complexes et peu sélectifs. En effet, l'énergie mise en jeu ( $10^2$ - $10^9$  eV) étant plusieurs fois supérieure à l'énergie nécessaire pour exciter (5-10 eV) ou ioniser ( $\sim 10$  eV) une molécule, pour rompre une liaison (2-6 eV) ou encore surmonter une barrière de réaction chimique (0,5-6 eV), toutes ces réactions peuvent se produire simultanément. Il convient donc d'examiner brièvement le mécanisme de formation des radicaux observés par RPE lors de l'irradiation d'un monocristal.

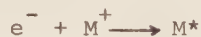
Un rayonnement électromagnétique x ou  $\gamma$  interagit avec la matière, essentiellement, par :

- effet photoélectrique aux énergies inférieures à 50 KeV
- effet Compton de 50 KeV à quelques méga-électron-volt
- effet de matérialisation de paires (électron-positron) au-delà

Les électrons secondaires libérés par effet photoélectrique ou Compton, engendrent par chocs inélastiques avec les molécules environnantes de nombreuses paires de ions ou de molécules excitées.

Dans un cristal moléculaire, les molécules excitées sont produites soit par excitation directe  $M \rightsquigarrow M^*$ , soit par la

neutralisation d'un ion par un électron  $M \rightsquigarrow M^+ + e^-$



La désactivation d'un état excité pourra s'effectuer par fluorescence pour un singulet et par phosphorescence pour un triplet, ou encore par conversion interne impliquant un transfert d'énergie aux niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Mais lorsque la courbe de potentiel d'un état répulsif croise la courbe de potentiel de l'état excité en question, une dissociation peut avoir lieu donnant naissance à deux radicaux ou deux molécules stables



Les radicaux formés par la réaction 2) peuvent ensuite donner lieu à des réactions secondaires qui dépendent de la nature du milieu et des fragments en cause. Les trois possibilités suivantes sont à considérer :

- 1) Les radicaux  $\dot{R}_1$  et  $\dot{R}_2$  sont de grande taille et la matrice cristalline leur interdit tous déplacements, ils se recombinaient alors pour donner la molécule  $R_1-R_2$  (effet de cage).
- 2) Les deux fragments peuvent s'éloigner suffisamment pour ne plus pouvoir se recombinaient, mais ils perdent rapidement leur mobilité et restent à quelques Angströms l'un de l'autre (radicaux piégés en paire).
- 3) L'un des fragments est de petite taille, il peut alors migrer à travers le réseau cristallin et y rester piégé ou suivant sa réactivité, donner lieu à des réactions avec les molécules environnantes.

En résumé, les espèces paramagnétiques susceptibles d'être piégées à l'intérieur de la matrice cristalline irradiée sont :

1) Les espèces primaires

- anions et cations des molécules originelles  $(R_1-R_2)^-$ ,  $(R_1-R_2)^+$
- les électrons
- les radicaux provenant des réactions de dissociation des molécules excitées  $R_1$  et  $R_2$

2) Les espèces secondaires

- radicaux découlant des réactions secondaires de  $\dot{R}_1$  et  $\dot{R}_2$
- radicaux formés par décomposition ou réactions de  $(R_1-R_2)^+$  et  $(R_1-R_2)^-$

Lorsque l'on irradie le monocristal à la température de l'azote ou de l'hélium liquide, on peut espérer, si les observations RPE sont effectuées à la même température, mettre en évidence les espèces primaires. Par contre, à température ambiante, l'énergie thermique favorise les espèces secondaires. Pour élucider un mécanisme de formation, il faudra donc irradier à basse température et étudier l'évolution des espèces radicalaires provoquée par un réchauffement progressif. Signalons à ce sujet l'étude récente réalisée sur un monocristal d'acide malonique /8/ permettant de postuler un mécanisme de formation des radicaux observés à température ambiante.

### II.1.3 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA METHODE DU MONOCRISTAL

---

Les cristaux moléculaires constituent un milieu triple-ment périodique où chaque molécule conserve son individualité. En effet, les liaisons intermoléculaires (liaisons de Van der Waals 2 Kcal/mole ou liaisons par pont hydrogène 2 à 10 Kcal/mole) assurant la cohésion de l'édifice cristallin sont faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires (liaisons covalentes 100-150 Kcal/mole). La configuration électronique de la molécule peut donc être décrite par des orbitales moléculaires englobant uniquement les atomes la constituant. Lorsque le monocristal est irradié, le radical ainsi créé est presque toujours piégé dans un site occupé originellement par une molécule participant à la configuration cristalline.

#### a) Avantages

Par rotation du monocristal par rapport au champ magnétique autour de trois axes perpendiculaires, on peut déterminer les directions et la grandeur des interactions magnétiques anisotropes. De plus, lorsque la structure cristalline est préalablement connue, il est généralement possible de définir l'orientation du radical par rapport à la molécule parente.

Ces informations importantes ne peuvent pas être obtenues avec les radicaux observés en phase liquide, l'interaction hyperfine anisotrope étant en moyenne zéro par suite du mouvement rapide des molécules. Dans le cas des radicaux piégés dans les poudres polycristallines, le spectre obtenu représente la somme des signaux de toutes les orientations du radical pondérées par leurs probabilités. Dans les cas favorables, on peut déterminer à partir de ces spectres la grandeur des

interactions magnétiques anisotropes. Néanmoins, l'interprétation n'est pas toujours évidente et elle devient franchement douteuse lorsque les axes principaux des différentes interactions ne sont pas colinéaires /9/.

La méthode consistant à piéger le radical dans un monocristal est donc la seule permettant d'obtenir sans équivoque le maximum d'information concernant la structure électronique du radical.

#### b) Inconvénients

La première difficulté expérimentale rencontrée dans cette méthode est l'obtention, à partir du corps chimique à étudier, d'un monocristal de dimensions acceptables (au moins 2 mm) présentant des faces bien développées. En outre, il arrive fréquemment que le radical créé après irradiation du monocristal soit piégé dans plusieurs sites magnétiquement inéquivalents répondant au groupe de symétrie d'espace du cristal. La superposition des signaux provenant de ces espèces identiques, mais orientées de manière différente dans la maille, rend l'analyse des spectres RPE confuse pour certaines orientations.

Une complication supplémentaire est introduite lorsque plusieurs espèces radicalaires sont piégées simultanément dans le cristal (voir II.1.2). En effet, le facteur  $g$  de ces espèces diffère rarement de plus de 1% occasionnant ainsi le recouvrement de leurs structures hyperfines.

En fait, une partie de ces difficultés peut être résolue ou atténuée par l'utilisation des procédés suivants :

- le nombre de sites magnétiquement inéquivalents est réduit, si le trièdre de référence fixé au monocristal

est choisi de manière à le faire coïncider avec le plus grand nombre d'éléments de symétrie du cristal. Cette opération est simplifiée lorsque l'on dispose d'un goniomètre tel que celui décrit au paragraphe III.1.5.

- Les vitesses de formation et de recombinaison des radicaux de natures distinctes sont généralement assez différentes. Une irradiation plus ou moins longue ou le chauffage du cristal après irradiation (recuit) permet souvent de faire varier les concentrations relatives des différentes espèces radicalaires.

## II.2 ELEMENTS THEORIQUES

---

### II.2.1 L'HAMILTONIEN DE SPIN

---

La manière la plus générale d'aborder l'étude de la résonance paramagnétique électronique d'une molécule est d'exprimer les interactions affectant les niveaux d'énergie du radical dans un champ magnétique en terme d'opérateur Hamiltonien. Cet opérateur appliqué à l'équation de Schrödinger dépendante du temps donnera les valeurs et les fonctions propres du système et, si le champ radiatif est inclu, les probabilités de transition.

Les énormes difficultés mathématiques rencontrées lors de la résolution d'un tel problème rendent une approche aussi générale pratiquement impossible. Heureusement, les divers interactions considérées diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. En particulier, les interactions électriques sont environ 10.000 fois plus importantes que les interactions magnétiques. En conséquence, on pourra considérer ces dernières comme des perturbations d'un état électronique fondamental dérivé d'un Hamiltonien  $H_e$  sans contributions magnétiques.

$$H_e = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} + 1/2 \sum_{i \neq k} \sum \frac{e^2}{r_{i,k}}$$

$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2$  l'énergie cinétique des électrons  
 $\frac{Z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}}$  l'énergie potentielle d'attraction  
 électron-noyau

$$\frac{e^2}{r_{i,k}} \quad \begin{array}{l} \text{l'énergie potentielle de répulsion} \\ \text{électron-électron} \end{array}$$

Abragam et Pryce/10/ ont montré que la perturbation magnétique pouvait être exprimée par un opérateur, dit hamiltonien de spin, ne dépendant que des opérateurs de spin électronique  $\underline{S}$  et nucléaire  $\underline{I}$ . En fait,  $\underline{S} = \sum_n \underline{s}_n$  est un spin fictif dont la valeur est déterminée par la multiplicité de l'état électronique considéré.

L'Hamiltonien de spin d'un radical possédant un spin électronique  $S=1/2$  placé dans un champ magnétique homogène a la forme suivante :

$$H_S = \underbrace{\beta H_O \underline{\tilde{S}} \underline{g} \underline{k}}_{H_{EZ}} + \underbrace{\sum_i^n \underline{\tilde{I}}_i \underline{A}_i \underline{S}}_{H_{HF}} - \underbrace{\sum_i^n g_i \beta_N H_O \underline{\tilde{I}}_i \underline{k}}_{H_{NZ}} + \underbrace{\sum_i^n \underline{\tilde{I}}_i \underline{P}_i \underline{I}_i}_{H_Q} \quad (II.2.2)$$

Note : Ici les quantités vectorielles sont soulignées une fois et les quantités tensorielles deux fois. Le symbole  $\sim$  signifie transposé.

où  $\beta$  : magnéton de Bohr

$\beta_N$  : magnéton de Bohr nucléaire

$g_i$  : rapport gyromagnétique du noyau  $i$

$\underline{k}$  : vecteur unitaire dirigé le long du champ magnétique extérieur  $H_O$

$H_{EZ}$  : est l'énergie Zeeman électronique représentant l'interaction d'un électron de spin  $S$  avec le champ magnétique.

Le tenseur spectroscopique  $\underline{g}$ , généralement anisotrope, sera discuté au paragraphe II.2.2. Dans un champ extérieur de 3300 gauss l'ordre de grandeur de cette interaction est 9300 MHz.

$H_{HF}$  : est l'interaction hyperfine, elle exprime l'interaction entre le noyau de spin  $I_i$  et le champ magnétique produit par un électron de spin  $S$ . Le tenseur d'interaction hyperfine  $\underline{A}_i$  est lui aussi anisotrope et ses axes principaux ne coïncident généralement pas avec ceux de  $\underline{g}$  (voir II.2.3). L'ordre de grandeur de cette interaction varie entre 1 et 2000 MHz.

$H_{NZ}$  : est l'énergie Zeeman nucléaire représentant l'interaction du spin nucléaire  $I_i$  avec le champ magnétique. Le facteur  $g_i$  peut être considéré comme isotrope, car son anisotropie due au phénomène d'écran chimique est généralement faible. Pour un proton dans un champ de 3300 gauss cette interaction vaut environ 14 MHz.

$H_Q$  : est l'interaction quadripolaire nucléaire, elle provient de l'interaction du moment électrique quadripolaire du noyau  $i$  avec le gradient de champ électrique créé par les électrons. Le tenseur  $\underline{P}$  est anisotrope et sera discuté au paragraphe II.2.4. La grandeur de cette interaction pour les noyaux de spin  $I > 1/2$  considérés ici varie entre 1 MHz et 50 MHz.

Les éléments des tenseurs  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$  sont directement liés à la fonction d'onde électronique fondamentale. On peut donc espérer, par la mesure de ces paramètres, remonter à certaines caractéristiques de cette fonction. La détermination de la structure électronique du radical étant le but de ce travail, nous allons développer chacun de ces tenseurs en détail.

## II.2.2 TENSEUR SPECTROSCOPIQUE $\underline{g}$

---

Le tenseur  $\underline{g}$  mesure, d'une part la grandeur en magnéton de Bohr du moment magnétique associé au moment cinétique de spin effectif  $\underline{S}$  et d'autre part, la dépendance de ce moment magnétique avec l'orientation du champ extérieur. Il traduit ainsi le couplage Zeeman du spin de l'électron et de son moment orbital avec le champ extérieur.

En raison de la symétrie généralement faible des molécules polyatomiques, les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuelle des noyaux, sont habituellement d'ordre  $\underline{1}$ . Les fonctions d'onde décrivant le système doivent appartenir à ces représentations et sont par conséquent réelles; les opérateurs imaginaires associés au moment cinétique orbital ont une valeur moyenne nulle pour des fonctions réelles. Le moment orbital est donc "bloqué" et au premier ordre la seule contribution au moment magnétique effectif est due au spin de l'électron.

$$\underline{g} = g_e \underline{1} \quad \text{avec } g_e = 2,0023$$

Néanmoins, cet argument ne s'applique pas aux éléments de matrice faisant intervenir deux fonctions électroniques différentes. Pryce /11/ pour les ions des métaux de transition et Stone /12/ pour les molécules polynucléaires ont montré qu'associés au couplage spin-orbite  $\underline{L} \underline{S}$ , ces éléments de matrice entraînent au deuxième ordre une faible dépendance de l'énergie Zeeman électronique avec l'orientation du champ magnétique.

Si on admet que l'état fondamental et les états excités de la molécule sont des doublets décrits par une simple configuration composée de spin-orbitales dont une orbitale est occupée par un seul électron, les composantes principales du tenseur  $\underline{g}$  sont données par la formule approximative suivante /12/ :

$$g_{\alpha\alpha} \approx g_e + 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n \neq p} \frac{\langle \psi_p | \underline{L}_k^\alpha | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \lambda_k(r_k) | \underline{L}_k^\alpha | \psi_p \rangle}{E_p - E_n} \quad (\text{II.2.3})$$

$\psi_p$  et  $\psi_n$  sont les orbitales moléculaires contenant l'électron non apparié dans l'état fondamental et l'état excité,  $E_p$  et  $E_n$  l'énergie relative de ces orbitales,  $\lambda_k(r_k)$  est l'opérateur de couplage spin-orbite fonction de la distance de l'atome k.

En développant les orbitales moléculaires en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et en négligeant les recouvrements entre orbitales d'atomes différents, on obtient les composantes de  $\underline{g}$  en termes d'orbitales atomiques:

$$g_{\alpha\alpha} = g_e + 2 \sum_{n \neq p} \frac{\sum_k c_k^* c_{kp} \langle \chi_k^p | \underline{L}_k^\alpha | \chi_k^n \rangle \sum_k c_{kn}^* c_{kp} \lambda_k \langle \chi_k^n | \underline{L}_k^\alpha | \chi_k^p \rangle}{E_p - E_n}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \psi_p &= \sum_i c_{ip} |\chi_i^p\rangle \\ \psi_n &= \sum_j c_{jn} |\chi_j^n\rangle \\ \lambda_k &= \text{constante de couplage spin-orbite} \\ &\quad \text{de l'atome k} \end{aligned} \quad (\text{II.2.4})$$

### Interprétation du tenseur $\underline{g}$

Lorsque la molécule contient un seul atome dont la constante spin-orbite  $\lambda_k$  est appréciable, les expressions (II.2.3) et (II.2.4) illustrent le comportement des composantes de  $\underline{g}$  en fonction des états excités couplés à l'état fondamental du radical :

un état excité formé par la promotion de l'électron célibataire dans une orbitale moléculaire vide, diminue la valeur de  $g$  par rapport à  $g_e$ , car  $E_n > E_p$ . Inversement, un état excité formé par la promotion d'un électron dans l'orbitale contenant initialement l'électron célibataire, produit un accroissement de cette composante par rapport à  $g_e$ .

Les opérateurs de moment orbital étant des rotations, il faut et il suffit que le produit direct des représentations irréductibles auxquelles appartiennent les deux configurations considérées et le moment orbital dans la direction donnée soit totalement symétrique pour que le déplacement du facteur  $g$  ne soit pas nul.

Ces considérations qualitatives permettent souvent de tester la compatibilité du schéma des niveaux d'énergie proposé pour le radical avec les valeurs propres du tenseur  $\underline{g}$  observé expérimentalement. Une analyse quantitative devient rapidement hasardeuse, car il y a souvent plus d'inconnues que d'informations expérimentales. En effet, même lorsqu'il n'y a qu'une seule configuration excitée à considérer, il faut connaître simultanément les coefficients des orbitales atomiques des états en question et l'énergie d'excitation ( $E_p - E_n$ ).

Les éléments diagonaux du tenseur  $\underline{g}$  pour les radicaux organiques s'écartent généralement très peu de la valeur de  $g_e$ . Cependant, dans le cas des organométalloïdes où le métalloïde est un atome lourd (de grande constante de couplage spin-orbite), le tenseur  $\underline{g}$  est très anisotrope avec des valeurs propres assez éloignées de 2,0023.

### II.2.3 TENSEUR D'INTERACTION HYPERFINE

---

L'Hamiltonien d'interaction hyperfine d'un électron avec un noyau s'écrit :

$$H_{HF} = g_e \beta g_I \beta_N \left\{ \frac{\underline{L} \cdot \underline{I}}{r^3} + \frac{3(\underline{S} \cdot \underline{r})(\underline{r} \cdot \underline{I})}{r^5} - \frac{\underline{S} \cdot \underline{I}}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \delta(\underline{r}) \underline{S} \cdot \underline{I} \right\} \quad (II.2.5)$$

Le premier terme de l'expression (II.2.5) représente l'interaction magnétique entre le moment cinétique orbital de l'électron et le moment cinétique du noyau. Il peut être

en première approximation négligé lorsque le couplage spin-orbite est faible.

Dans le cas d'une molécule paramagnétique, le tenseur d'interaction hyperfine  $\underline{A}$  relatif au reste des termes de l'équation (II.2.5) est interprété à l'aide d'une fonction à un électron dite "densité de spin", introduite par Mc.Connell /13/ et dont la valeur en un point  $\underline{r}_O$  de l'espace est égale à :

$$\rho(\underline{r}_O) = 1/M \langle \psi_S, m_S | \sum_k \underline{s}_{kz} \delta(\underline{r}_O - \underline{r}_k) | \psi_S, m_S \rangle \quad (\text{II.2.6})$$

$$\sum_k \underline{s}_{kz} \delta(\underline{r}_O - \underline{r}_k) \quad \text{est l'opérateur de densité de spin}$$

La fonction multiélectronique  $|\psi_S, m_S\rangle$  doit être une fonction propre des opérateurs  $\underline{S}^2$  et  $\underline{S}_z$  avec pour valeurs propres respectivement  $S(S+1)$  et  $m_S$ ,  $M_S$  étant la valeur positive maximum de  $m_S$ .

Dans l'approximation la plus simple de la méthode des orbitales moléculaires, un radical libre contenant  $(2n-1)$  électrons est décrit par une fonction déterminant de Slater du type :

$$|\psi_{\frac{1}{2}}, m_\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2n-1)!}} | | U_1 \alpha(1) U_1 \beta(2) \dots U_{n-1} \alpha(2n-3) U_{n-1} \beta(2n-2) U_n \sigma(2n-1) | | \quad (\text{II.2.7})$$

$$\text{où } m_\sigma = 1/2 \text{ ou } -1/2$$

Lorsque l'on applique à  $|\psi_{\frac{1}{2}}, m_\sigma\rangle$  l'opérateur densité de spin, on peut montrer que la fonction densité de spin introduite en (II.2.6) se confond avec la distribution spatiale

de l'électron non apparié :

$$\rho(\underline{r}_0) = U_n^*(\underline{r}_0) U_n(\underline{r}_0) \quad (\text{II.2.8})$$

Pour un noyau n on décompose généralement le tenseur  $\underline{\underline{A}}$  en :

a) une partie isotrope liée aux interactions de contact introduites par Fermi :

$$a_n \underline{\underline{1}} \quad \text{avec} \quad a_n = \frac{8\pi}{3} g_e \beta g_n \beta_N \rho(0) \quad (\text{II.2.9})$$

qui correspond à une densité de magnétisation non nulle au niveau du noyau n

b) une partie anisotrope liée aux interactions dipolaires

$$\underline{\underline{1}} \quad \underline{\underline{\tau}}_n \quad \text{avec} \quad \text{Tr}(\underline{\underline{\tau}}_n) = 0$$

les composantes de tenseur  $\underline{\underline{\tau}}_n$  sont données par :

$$\tau_{n\alpha\beta} = g_e \beta g_n \beta_N \int \rho(\underline{r}) \frac{r^2 \delta_{\alpha\beta} - 3 r_\alpha r_\beta}{r^5} dv \quad (\text{II.2.10})$$

et l'on a naturellement :  $\underline{\underline{A}}_n = a_n \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\tau}}_n$

### Interprétation du tenseur d'interaction hyperfine

Si comme au paragraphe II.2.2, on développe les orbitales moléculaires en orbitales atomiques, la fonction densité de spin (II.2.8) s'écrit :

$$\rho(\underline{r}_0) = \sum_i^m \sum_j^m c_i^* c_j \chi_i^*(\underline{r}) \chi_j(\underline{r}_0) = \sum_{ij} \rho_{ij} \chi_i^*(\underline{r}_0) \chi_j(\underline{r}_0) \quad (\text{II.2.11})$$

$\rho_{ij}$  est une matrice d'ordre  $m$  appelée matrice de densité de spin atomique /13/.

La fonction densité de spin au voisinage immédiat d'un noyau peut être évaluée en ne prenant en considération que les contributions des orbitales atomiques de cet atome. En effet, les orbitales atomiques ont un caractère exponentiel et décroissent rapidement lorsque l'on s'éloigne du noyau. La partie isotrope et anisotrope du tenseur hyperfin devient pour un noyau  $n$  :

$$a_n = \frac{8\pi}{3} g_e g_n \beta_N \left\{ \sum_k c_{nk}^* c_{nk} \chi_{nk}^*(0) \chi_{nk}(0) \right\} \quad (\text{II.2.12})$$

$$\tau_{n\alpha\beta} = g_e \beta_N g_n \left\{ \sum_k c_{nk}^* c_{nk} \int \chi_{nk}^*(\underline{r}) \chi_{nk}(\underline{r}) \frac{r^2 \delta_{\alpha\beta} - 3r_\alpha r_\beta}{r^5} \right\}$$

où l'indice  $k$  porte sur l'ensemble des orbitales atomiques de l'atome  $n$ .

L'interaction hyperfine isotrope ne peut provenir que de la contribution des orbitales atomiques du type  $s$ , car ce sont les seules à densité non nulle au niveau du noyau. Etant donné leur symétrie sphérique, les orbitales  $s$  ne contribuent pas au couplage anisotrope. Ce dernier ne peut donc provenir que des orbitales atomiques du type  $p$ ,  $d$  ou  $f$ .

Considérons un électron localisé entièrement dans une orbitale  $p$  dirigée selon  $oz$ , le tenseur anisotrope est diagonal et cylindrique dans le système d'axes  $oxyz$  avec pour valeurs principales :

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= - (2/5) g_e \beta_N g_n \langle 1/r^3 \rangle_p = - B_o \\ \tau_{yy} &= - (2/5) g_e \beta_N g_n \langle 1/r^3 \rangle_p = - B_o \\ \tau_{zz} &= (4/5) g_e \beta_N g_n \langle 1/r^3 \rangle_p = 2 B_o \end{aligned} \quad (\text{II.2.13})$$

$$\chi_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \left\{ f(r) \cos \theta \right\}$$

La quantité  $\langle 1/r^3 \rangle_p = \int \{ f(\underline{r})^2 / r^3 \} r^2 dr$  peut être évaluée théoriquement par un calcul du type Hartree-Fock. De tels calculs ont été effectués, entre autres, par Froese /14/ et Watson et Freeman /15/ et donnent des valeurs de  $2B_0$  satisfaisantes pour les atomes des deux premières rangées du tableau périodique. Pour les éléments lourds, les fonctions atomiques doivent être corrigées par les effets relativistes. Cependant, même après correction relativiste, les valeurs  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  pour les atomes de nombre atomique  $Z$  élevé, conduisent souvent à un résultat erroné.

On peut de la même manière calculer la constante de couplage isotrope  $A_0$  pour un électron dans une orbitale  $s$  de l'atome  $n$ .

$$\begin{aligned} \chi_s &= 1/\sqrt{4\pi} \left\{ f(\underline{r}) \right\} \\ A_0 &= 8\pi/3 \left\{ g_e \beta g_n \beta_N \chi_s(0)^2 \right\} \\ \chi_s^2(0) &= \lim_{r \rightarrow 0} 1/4\pi \left\{ f(\underline{r})^2 \right\} \end{aligned} \quad (II.2.14)$$

Si l'orbitale moléculaire  $U_n$  est construite à partir d'une orbitale hybride  $sp^n$  de cet atome, on obtient :

$$\begin{aligned} a_n &= A_0 c_{ns}^* c_{ns} = A_0 c_{ns}^2 \quad c_{ns}^2 = a_n / A_0 \\ \tau_n &= 2B_0 c_{np}^* c_{np} = 2B_0 c_{np}^2 \quad c_{np}^2 = \tau_n / 2B_0 \end{aligned} \quad (II.2.15)$$

A partir de  $c_{ns}^2$  et  $c_{np}^2$  on peut déterminer le rapport  $\lambda = c_{np}/c_{ns}$ , pour lequel l'angle de liaison est donné par :

a) les molécules appartenant au groupe  $C_{2v}$

$$\phi = 2 \arccos (\lambda^2 + 2)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2.16})$$

b) les molécules appartenant au groupe  $C_{3v}$

$$\phi = \arccos \left\{ [1, 5 / (2\lambda^2 + 3)]^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{II.2.17})$$

Rôle de l'interaction de configuration sur le couplage hyperfin

---

La description de la fonction d'onde de l'état fondamental d'un radical par une seule configuration du type (II.2.7), revient à négliger dans l'Hamiltonien électronique (II.2.1) le terme de répulsion électronique  $\sum e^2/r_{ik}$ . Cette approximation est particulièrement grossière pour les systèmes à couches incomplètes, car elle implique une compensation absolue entre les densités de spin des deux électrons couplés dans une orbitale moléculaire. On peut améliorer le modèle en admettant dans la description de l'état fondamental des configurations dites excitées. C'est l'origine, par exemple, du couplage isotrope du proton  $\alpha$  dans le fragment radicalaire  $\text{>}\dot{\text{C}}\text{-H}$ . En effet, l'électron célibataire étant localisé dans une orbitale  $\pi$  possédant un plan nodal au niveau du carbone et du proton, la densité de spin dans l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène devrait être nulle. Mais lorsque l'on tient compte dans l'état fondamental  $(\sigma)^2(\pi)^1$  de configurations telles que  $(\sigma)^1(\pi)^1(\sigma^*)^1$  où l'électron non apparié se place dans une orbitale moléculaire  $\sigma^*$ , une densité de spin non nulle apparaît au niveau du carbone et du proton. On montre que le couplage isotrope du proton introduit par ce mécanisme indirect de "polarisation" est proportionnel à la densité de spin dans l'orbitale  $2p_z$  du carbone /17/, /18/.

#### II.2.4 TENSEUR D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE

---

Les noyaux de spin  $I > 1$  ont un moment quadripolaire provenant d'une distribution de charges nucléaires s'écartant de la symétrie sphérique. L'axe de symétrie  $Z_n$  de distribution est confondu avec la direction du moment magnétique associé au spin nucléaire. Le moment quadripolaire mesure la grandeur de cet écart et est défini par :

$$e Q = \int \rho_N (3Z_n^2 - r^2) dv \quad (II.2.18)$$

avec  $\rho_N$  la fonction de distribution de charge nucléaire,  $Z_n$  est la coordonnée de l'élément de charge situé à la distance  $r$  de l'origine.

L'Hamiltonien correspondant à l'interaction de ce moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique est de la forme :

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{2} (\underline{I}_\alpha \underline{I}_\beta + \underline{I}_\beta \underline{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \underline{I}^2 \right\}$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

où  $q_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$  sont les composantes du tenseur de gradient de champ électrique en unité de charge élémentaire.

Il peut être exprimé sous la forme tensorielle  $H_Q = \underline{\underline{I}} \underline{\underline{P}} \underline{\underline{I}}$  et puisque le gradient de champ obéit à la loi de Laplace

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha\alpha} = 0, \text{ Tr } (\underline{\underline{P}}) = 0$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} q_{\alpha\beta}$$

#### Interprétation du tenseur quadripolaire

Considérons un système d'axes lié à la molécule dont

l'origine est confondue avec le noyau possédant le moment quadripolaire, les composantes du gradient de champ électrique au niveau de ce noyau sont données par :

$$q_{\alpha\beta} = - \sum_{k=1}^{2n-1} \int \psi^* \left( \frac{3r_k^\alpha r_k^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_k^2}{r_k^5} \right) \psi dv + \sum_i Z_i \left( \frac{3R_i^\alpha R_i^\beta - \delta_{\alpha\beta} R_i^2}{R_i^5} \right) \quad (\text{II.2.21})$$

où  $r_k$  est la distance entre l'origine et l'électron  $k$ ,  $R_i$  la distance entre l'origine et le noyau  $i$ ,  $Z_i$  le nombre atomique du noyau  $i$ ,  $\psi$  la fonction d'onde électronique fondamentale.

Le dernier terme de l'expression (II.2.21) représente le gradient de champ nucléaire, il dépend uniquement des coordonnées des atomes et peut être calculé à partir de la géométrie de la molécule. Par contre, la contribution électronique au gradient de champ fait intervenir la valeur moyenne de l'opérateur

$$q = \frac{\{3r_k^\alpha r_k^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_k^2\}}{r_k^5}$$

sur l'état électronique fondamental. Le calcul de cette valeur moyenne est pratiquement impossible pour la majorité des molécules polyatomiques. On doit donc souvent se contenter d'approximations pour évaluer le gradient de champ électronique. La relation (II.2.21) montre qu'une couche électronique à symétrie sphérique apportera une contribution nulle. Par conséquent, le gradient est principalement dû aux électrons de valence et en particulier aux électrons  $p$ .

Si l'état fondamental est décrit par la fonction (II.2.7) formée d'orbitales moléculaires orthogonales, le gradient de champ électronique devient :

$$q_{\alpha\beta} = - \sum_j N_j \langle U_j | q_\mu | U_j \rangle \quad (\text{II.2.22})$$

où la sommation s'étend aux électrons de valence et l'indice  $\mu$  indique que l'opérateur gradient de champ est relatif au

noyau  $\mu$  et  $N_j$  le nombre d'occupation de l'orbitale  $U_j$ .

Chaque orbitale  $U_j$  peut être développée en une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

$$|U_j\rangle = \sum_v \sum_l c_{vl}^j |\chi_{vl}^j\rangle \quad (\text{II.2.23})$$

L'indice  $v$  porte sur tous les noyaux de la molécule et  $l$  sur les orbitales atomiques de l'atome  $v$ . Lorsque l'on substitue cette équation dans l'expression (II.2.22), trois séries d'intégrales apparaissent :

1)  $c_{\nu 1}^{j*} c_{\nu 1}^j \langle \chi_{\nu 1}^j | q_\mu | \chi_{\nu 1}^j \rangle$  : intégrales à trois centres  $\nu\mu\nu$

2)  $c_{\mu 1}^{j*} c_{\nu 1}^j \langle \chi_{\mu 1}^j | q_\mu | \chi_{\nu 1}^j \rangle$  : intégrales à deux centres  $\mu\nu$

3)  $c_{\mu 1}^{j*} c_{\mu 1}^j \langle \chi_{\mu 1}^j | q_\mu | \chi_{\mu 1}^j \rangle$  : intégrales à un centre  $\mu$

(II.2.24)

Dans l'approximation de Townes et Dailey /19/, les intégrales à trois centres sont négligées, alors que les intégrales à deux centres compensent le gradient de champ nucléaire des atomes directement liés au noyau  $\mu$ . En général, les intégrales à un centre de fonctions hydrogénoïdes dont la partie angulaire est une harmonique sphérique  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  sont non nulles seulement si  $|l_1 - l_2| = 2$  ou  $l_1 = l_2 \neq 0$ .

Etant donné que la participation des orbitales  $d$  et  $f$  au gradient de champ est négligeable, les intégrales centrées sur l'atome  $\mu$  de (II.2.24) dont  $l \neq 1$  sont nulles. Les composantes principales du gradient de champ électrique se réduisent alors à :

$$q_{\alpha\alpha}^\mu = - \sum_j \sum_l N_j (c_{\mu l}^j)^2 \langle \chi_{\mu l}^j | q_\mu | \chi_{\mu l}^j \rangle \quad (\text{II.2.25})$$

$$q_{\alpha\alpha} = - \sum_\alpha n_\alpha \langle \chi_{p_\alpha} | q_\mu | \chi_{p_\alpha} \rangle \quad \alpha = x, y, z$$

avec  $n_{\alpha} = \sum_j N_j (c_{\mu\alpha}^j)^2$  la population de l'orbitale  $\chi_{p_{\alpha}}$

Comme au paragraphe II.2.3, on peut calculer le gradient de champ provoqué par un électron dans une orbitale  $p$  dirigée selon  $oz$ , on obtient les relations suivantes :

$$q_{xx} = -\frac{2}{5} \langle 1/r^3 \rangle_p = -\frac{1}{2} q_0$$

$$q_{yy} = -\frac{2}{5} \langle 1/r^3 \rangle_p = -\frac{1}{2} q_0$$

(II.2.26)

$$q_{zz} = \frac{4}{5} \langle 1/r^3 \rangle_p = q_0$$

Expérimentalement, on mesure la quantité ( $e^2 Q q / h$ ) qui contient le produit du gradient de champ  $q$  et du moment quadripolaire  $eQ$ . Bien que la constante  $Q$  soit généralement consignée dans les tables /21/, elle est soumise à une grande variété de sources d'erreurs. En effet, les relations entre le gradient de champ et la constante de couplage quadripolaire atomique mesurée, dépendent de  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  discuté au paragraphe II.2.3 et de la distortion des couches électroniques internes provoquée par les électrons de valence /20/. Ces réserves étant faites, les composantes principales du tenseur d'interaction quadripolaire dans l'approximation de Townes et Dailey, deviennent au facteur  $2I(2I-1)$  près :

$$e^2 Q q_{xx} = \{n_x - \frac{1}{2} (n_y + n_z)\} e^2 Q q_0$$

$$e^2 Q q_{yy} = \{n_y - \frac{1}{2} (n_x + n_z)\} e^2 Q q_0$$

$$e^2 Q q_{zz} = \{n_z - \frac{1}{2} (n_x + n_y)\} e^2 Q q_0$$

(II.2.27)

Puisque le gradient de champ est de trace nulle, il est couramment exprimé au moyen de deux paramètres indépendants :

$$q_{zz} \text{ et } \eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$$

avec par convention  $|q_{xx}| \leq |q_{yy}| \leq |q_{zz}|$ ,  $\eta$  est appelé le paramètre d'asymétrie et il mesure l'écart avec la symétrie cylindrique du tenseur de gradient de champ.

#### II.2.5 RESOLUTION DE L'HAMILTONIEN DE SPIN

Ce paragraphe a pour but essentiel d'exposer brièvement les procédés de calcul utilisés dans le cadre de ce travail pour rechercher les solutions de l'Hamiltonien (II.2.2).

Nous nous sommes limités au cas le plus fréquent, soit l'interaction d'un électron avec un seul noyau magnétique. Néanmoins, la résolution d'un tel système lorsque l'on n'admet aucune restriction quant aux orientations relatives des axes principaux des différents tenseurs est assez compliquée. Pour obtenir des solutions précises, nous avons procédé à la diagonalisation directe de la matrice représentant l'Hamiltonien. Malheureusement, l'optimisation des paramètres RPE par cette méthode est irréalisable compte tenu du temps de calcul nécessaire. Aussi avons nous utilisé en parallèle une méthode des perturbations du deuxième ordre publiée récemment /22/ dans la littérature.

##### 1. Diagonalisation

La base de fonctions de spin choisie pour la représentation matricielle de l'Hamiltonien (II.2.2) est celle dans laquelle le terme Zeeman électronique et l'opérateur  $\underline{I}_z$  sont diagonaux. En appendice, nous donnons les principaux développements ainsi que la forme analytique des termes

de la matrice résultante.

Le calcul des vecteurs et valeurs propres est effectué à l'aide d'un sous-programme Fortran /23/ permettant de diagonaliser une matrice imaginaire. La position en champ des transitions est obtenue de manière itérative en résolvant par la méthode de Newton l'expression :

$$(E_i(H) - E_j(H)) - \nu_0 = 0$$

$E_i(H), E_j(H)$  : les niveaux d'énergie concernés  
par la transition  $i \leftrightarrow j$   
 $\nu_0$  : la fréquence du spectromètre

Les vecteurs propres correspondant permettent d'évaluer l'intensité de cette transition.

## 2. Méthode des perturbations

Lorsque les éléments non diagonaux de la matrice hamiltonien sont comparativement petits devant l'interaction Zeeman électronique (champ fort), les niveaux d'énergie peuvent être évalués au deuxième ordre par la méthode des perturbations. Dans le cadre de cette approximation Iwasaki/22/ /24/ a dérivé une solution générale de l'Hamiltonien (II.2.2) dont l'avantage principal par rapport aux traitements antérieurs /25/, /26/ est que les systèmes d'axes principaux des différents tenseurs ne sont pas supposés colinéaires. Néanmoins, outre l'approximation du champ fort, il existe la restriction importante :  $H_Q \ll [H_{HF} + H_{NZ}]$ . Nous reproduisons également en appendice les niveaux d'énergie et les transitions calculés par cette méthode.

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

#### III.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

---

##### III.1.1 SUBSTANCES

---

Les substances étudiées ont été synthétisées au laboratoire ou obtenues directement dans le commerce. L'identité et la pureté des produits ont été vérifiées par RMN (appareil Perkin-Elmer R12) et par spectrométrie de masse.

##### III.1.2 OBTENTION DES MONOCRISTAUX

---

Tous les cristaux analysés au cours de ce travail ont été élaborés par lente évaporation d'une solution saturée de la substance à cristalliser. La formation de monocristaux dépend principalement des facteurs suivants:

- Les propriétés du solvant : la substance doit y être stable et modérément soluble. Une trop grande solubilité entraîne une multiplication des germes. De plus, la solution ne doit pas être trop volatile pour permettre une vitesse d'évaporation assez lente favorisant la formation de monocristaux de grandes dimensions.
- Les conditions physiques : la température de la solution doit être constante car la solubilité en est très dépendante. En effet, une variation rapide de la température provoque soit la redissolution des cristaux déjà formés, soit la précipitation du soluté.

Dans chaque cas, les conditions optimales sont recherchées empiriquement en faisant varier les différents facteurs. Notamment, la vitesse d'évaporation peut être adaptée en recouvrant le récipient d'un matériau plus ou moins perméable et un mélange de solvants permet souvent d'ajuster la solubilité.

Les mesures RPE demandent que l'on dispose d'un nombre suffisant de monocristaux pour pouvoir effectuer toutes les manipulations préliminaires permettant la mise au point des conditions expérimentales (temps d'irradiation, recuit, etc..)

Les dimensions des cristaux sont critiques car la concentration radicalaire dépend très sensiblement du rapport volume/surface. Cependant, un monocristal de trop grosse taille est susceptible de perturber le facteur de qualité Q de la cavité. Des faces et des arêtes bien formées et régulières facilitent une orientation précise du cristal en fonction de la morphologie.

### III.1.3 IRRADIATION

#### a) Température ambiante

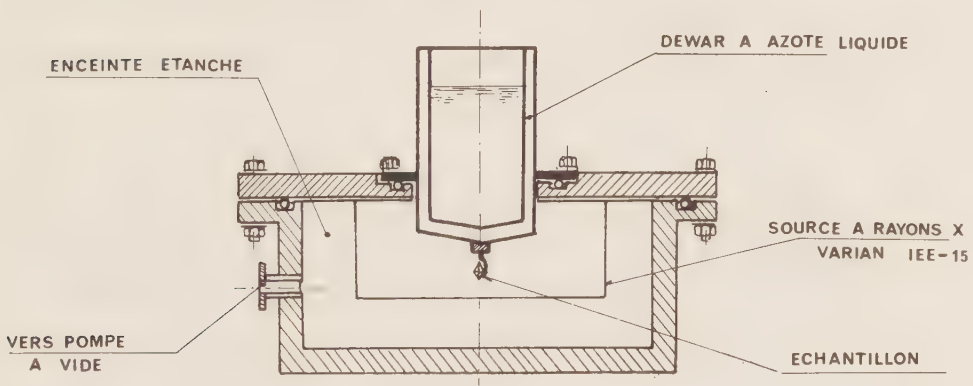
Les monocristaux ont été irradiés en utilisant un tube à rayons X Philips type 1559 à anticathode de tungstène.

A l'origine, l'alimentation produisait une tension d'accélération des électrons de 20 KV, elle fut ensuite remplacée par une alimentation Philips permettant une tension de 40 KV. L'échantillon est exposé directement à l'intérieur d'un bouchon en plomb fermant la fenêtre en béryllium du tube. Le cristal est disposé de telle manière que la surface perpendiculaire aux rayonnement soit la plus grande possible.

b) Température de l'azote liquide

Un équipement permettant l'irradiation à une température proche de l'azote liquide a été construit au laboratoire. L'alimentation et la source à rayons X à anticathode d'aluminium proviennent d'un spectromètre photoélectronique Varian IEE-15. C'est essentiellement une enceinte étanche en acier inoxydable dans laquelle est fixée la source à rayons X. L'échantillon est introduit par l'intermédiaire d'un dewar en acier inoxydable directement au niveau de l'émission.

L'ensemble est alors placé sous vide ( $10^{-5}$  Torr) et ensuite une tension de 9KV est appliquée entre le filament et l'anticathode (voir figure III.1.1).



figure(III.1.1) :schéma de la source à rayons X  
à 77°K

Deux remarques peuvent être formulées à l'égard de cette installation :

- La substance à irradier doit avoir une tension de vapeur très faible à 77°K
- Bien que l'échantillon soit exposé directement au rayonnement, les "dommages" observés par RPE

sont peu importants probablement parce que l'énergie des rayons X est trop faible (rayons X mous) pour pénétrer assez profondément à l'intérieur du cristal.

#### III.1.4 SPECTROMETRES RPE

---

Les mesures RPE ont été effectuées à l'aide des trois spectromètres suivants :

- 1) Un prototype Beckman ES 1 travaillant à une fréquence d'environ 7,6Gz et équipé d'une modulation de 100 KHz. Le champ magnétique d'intensité maximum de 4000 gauss varie linéairement autour de 2500 gauss. Cet appareil a été essentiellement utilisé au début de ce travail pour enregistrer les spectres à la température de l'azote liquide.
- 2) Un appareil JEOL ME 1X fonctionnant en bande X et dont la fréquence de modulation est de 100 KHz. Le champ magnétique d'intensité maximum de 6500 gauss est calibré avec un "NMR marker" fabriqué au laboratoire. La mesure de la fréquence du Klystron s'effectue en introduisant dans la cavité, en même temps que l'échantillon, le diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH) dont le facteur g est connu  $g=2,0036$ . Ce spectromètre est équipé d'un accessoire permettant de travailler soit à basse température par réchauffement d'azote liquide ( $0^{\circ}$ - $140^{\circ}$ C), soit à haute température par chauffage d'air comprimé ( $20^{\circ}$ - $300^{\circ}$ C).
- 3) Un spectromètre plus récent Varian E9 fonctionnant aussi en bande X. Le système de modulation en champ peut opérer à 100 KHz ou à basse fréquence entre 35 Hz et  $10^4$  Hz. Ceci permet d'enregistrer soit la première dérivée du spectre d'absorption, soit la deuxième dérivée lorsqu'une précision supplémentaire est désirée.

L'aimant est monté sur un dispositif permettant une rotation de  $180^{\circ}$  dans le plan horizontal. L'étalonnage du champ magnétique est réalisé à l'aide d'un "NMR marker" semblable au précédent et la fréquence du Klystron est directement mesurée avec un oscilateur de transfert Hewlett-Packard, modèle 5408.

### III.1.5 SUPPORT GONIOMETRIQUE

---

#### a) A température ambiante

Dans une première phase, nous avons fixé le cristal irradié à l'intérieur d'un petit cube en plexiglass (polyméthylmétacrylate) dont les faces extérieures étaient usinées à la fraiseuse. Une tige en quartz était alors collée successivement sur trois faces du cube définissant les trois axes perpendiculaires du trièdre de référence fixé au cristal. Un petit goniomètre fabriqué par la maison JEOL permettait la rotation dans la cavité du cube autour de l'axe de la tige. Sur l'appareil Varian E9, la tige a été directement introduite dans une cavité cylindrique construite au laboratoire et permettant la rotation de l'aimant et des bobines de modulation.

Par la suite, nous avons conçu un goniomètre adapté au Varian E9 permettant de faire tourner le monocristal autour de deux axes perpendiculaires et de lui donner ainsi toutes les orientations possibles par rapport au champ magnétique statique /27/. Les figures III.1.2 et III.1.3 montrent respectivement une représentation éclatée et une coupe de l'ensemble du dispositif composé par :

#### 1) La cavité

Elle a été usinée à partir d'un bloc de plexiglass, puis dorée à l'intérieur par diffusion sous vide. Un trou de 4 mm de diamètre percé au centre de sa paroi

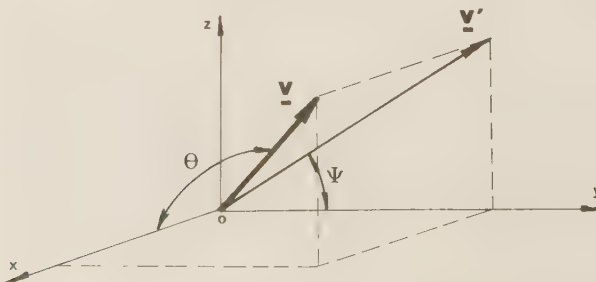
permet le passage du porte-cristal D. A la fréquence de 9300 GHz, elle résonne sur le mode  $TE_{011}$  et son facteur de qualité Q mesuré avec le porte-cristal mais sans cristal vaut 7200.

## 2) Le goniomètre formé

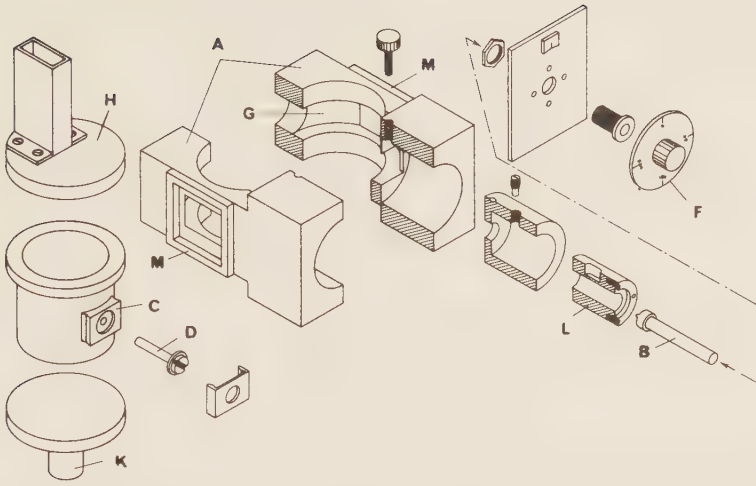
- a) d'un bloc de plexiglass A solidaire des pièces polaires de l'aimant et tournant avec ce dernier autour de la cavité. Les bobines de modulation M sont fixées sur les parties latérales du bloc A.
- b) d'une petite tige D (avec une tête à rainure) portant le cristal et maintenue horizontale au moyen de la pièce C. Cette pièce fixée sur la paroi extérieure de la cavité peut glisser dans la gorge G lorsque A tourne.
- c) d'un axe B assurant la connexion avec la tête de D et permettant la rotation, par l'intermédiaire du bouton F (gradué en degrés) du cristal autour de la direction  $\Delta$ . Le cylindre L se déplace horizontalement sous l'effet du ressort E, permettant de libérer D lorsqu'on relâche la pression sur le bouton F.

### Principe de Mesure

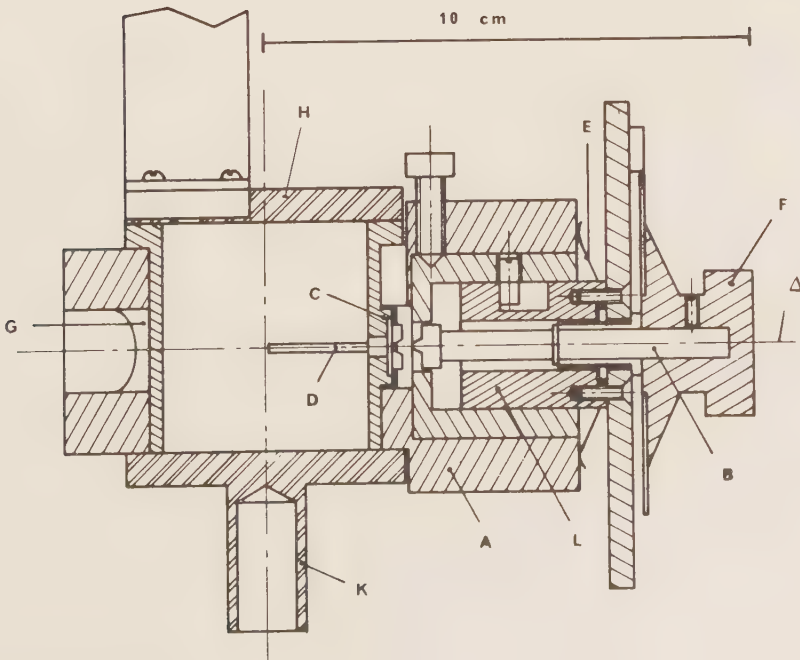
Le système d'axes du laboratoire est défini par la direction du champ magnétique statique ( $oy$ ) et la direction  $\Delta$  ( $ox$ ) lorsque l'aimant est sur la position " $\pi/2$ ". Cette position est lue sur la base rotative de l'aimant graduée en degrés.



figure(III.1.4)



figure(III.1.2) : vue éclatée du goniomètre et de la cavité



figure(III.1.3) : coupe de l'ensemble du dispositif

Considérons les cosinus directeurs  $(\lambda, \mu, \nu)$  d'un vecteur  $\underline{V}$  lié au cristal et  $\underline{V}'$  la projection de  $\underline{V}$  dans le plan YZ (figure III.1.4).

Si  $\theta$  représente l'angle entre la direction de  $\underline{V}$  et l'axe ox et  $\psi$  l'angle entre la direction  $\underline{V}'$  et oy, on obtient les relations :

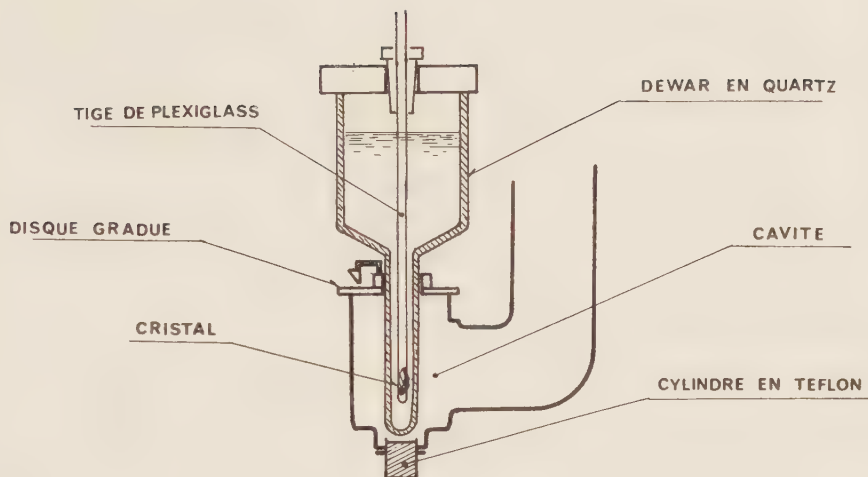
$$\begin{aligned}\theta &= \arccos \lambda \\ \psi &= \arccos (\mu/\sin\theta)\end{aligned}\tag{III.1.1}$$

La valeur de ces angles est directement mesurée sur le disque gradué F pour  $\psi$  et sur la base de l'aimant pour  $\theta$ . Toutefois, la tige D et le disque F ne peuvent être couplés que dans le cas où la direction  $\Delta$  coïncide avec l'axe ox du repère de laboratoire. Par conséquent, pour aligner le vecteur  $\underline{V}$  avec le champ magnétique, il est nécessaire d'effectuer les opérations dans l'ordre suivant :

- 1 - ajuster la valeur de  $\psi$
- 2 - découpler B et D
- 3 - choisir la valeur de  $\theta$  en tournant l'aimant.

#### b) A température de l'azote liquide

Le monocristal est orienté et collé sur une tige de plexiglass de manière à faire coïncider une direction du repère lié au cristal avec la génératrice. Cette tige est ensuite introduite dans un petit dewar en quartz dont la queue traverse la cavité. On tourne alors le dewar autour de la verticale. Une petite aiguille fixée sur le dewar permet de lire les angles au degré près sur un cercle gradué vissé sur la cavité (figure III.1.5)



figure(III.1.5): schéma du goniomètre permettant  
les mesures RPE à 77°K

Initialement, on a utilisé le spectromètre Beckman car il était très peu sensible aux variations de la fréquence d'accord de la cavité occasionnées par les bulles ou la condensation. Malgré des performances honorables, cet appareil ne possédait pas les commodités nécessaires pour ce genre d'étude (NMR marker, mesure de la fréquence du Klystron). On a donc employé par la suite, le spectromètre Varian E9 équipé de la cavité rectangulaire E 231 d'origine. Cette cavité n'étant pas prévue pour un aimant rotatif, celui-ci doit alors rester fixe.

## III.2 DETERMINATION EXPERIMENTALE DES TENSEURS RPE

### III.2.1 METHODES PRELIMINAIRES (approximation du champ fort)

Lorsque l'énergie Zeeman électronique est grande (champ fort) comparée à l'interaction hyperfine, les termes (non diagonaux) entre états de spin électronique différents peuvent être négligés dans la matrice de l'hamiltonien. C'est l'approximation du champ fort et l'analyse qui en découle est dite du premier ordre. Si on néglige en outre, l'énergie Zeeman nucléaire et l'anisotropie du tenseur  $\underline{g}$ , alors la variation du carré de la séparation des raies hyperfines  $a(\theta)$  dans le plan xy, par exemple, a la forme suivante :

$$a(\theta)^2 = (\underline{A}^2)_{xx} \cos^2 \theta + (\underline{A}^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(\underline{A}^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (\text{III.2.1})$$

$(\underline{A}^2)_{ij}$  désigne un terme du carré du tenseur  $\underline{A}$  cherché et  $\theta$  l'angle entre l'axe  $ox$  et  $H_0$ .

On obtient une expression analogue pour l'évolution du carré de  $g(\theta)$  mesurant la position du centre du spectre.

Les six termes du tenseur symétrique sont obtenus en tournant le monocristal autour de trois axes perpendiculaires, de telle sorte que le champ magnétique parcourt les trois plans associés au trièdre de référence lié au cristal. Par convention, on note par l'indice  $i$  les rotations dans le plan  $j$ ,  $k$  et les éléments du tenseur au carré par :

$$P_3 = (\underline{A}^2)_{xx}$$

$$Q_3 = (\underline{A}^2)_{yy}$$

$$R_3 = (\underline{A}^2)_{xy}$$

L'angle  $\theta$  étant repéré dans les plans 1,2,3 respectivement par rapport aux axes 2,3,1.

La matrice  $\underline{\underline{A}}^2$  exprimée dans le trièdre de référence du cristal s'écrit :

$$\underline{\underline{A}}^2 = \begin{bmatrix} (P_3=Q_2) & R_3 & R_2 \\ R_3 & (P_1=Q_3) & R_1 \\ R_2 & R_1 & (P_2=Q_1) \end{bmatrix} \quad (\text{III.2.2})$$

La méthode de Schonland / 28/ permet de relier directement les éléments de la matrice (III.2.2) aux courbes expérimentales  $g(\theta)$  et  $a(\theta)$ .

L'équation III.2.1 peut être transformée de la manière suivante :

$$g(\theta)^2 \text{ ou } a(\theta)^2 = [(P_3+Q_3)/2] + [(P_3-Q_3)/2] \cos 2\theta + R_3 \sin 2\theta \quad (\text{III.2.3})$$

Si lors de la rotation dans ce plan, on note respectivement le maximum et le minimum de  $g(\theta)$  ou  $a(\theta)$  par  $g^+$ , et  $g^-$  et  $\theta^+$  l'angle correspondant au maximum, alors :

$$\begin{aligned} P_3 + Q_3 &= (g^+)^2 + (g^-)^2 \\ P_3 - Q_3 &= ((g^+)^2 - (g^-)^2) \cos 2\theta^+ \\ 2R_3 &= ((g^+)^2 - (g^-)^2) \sin 2\theta^+ \end{aligned} \quad (\text{III.2.4})$$

Une détermination plus précise des tenseurs peut être obtenue en employant la méthode des moindres carrés /29/

consistant à minimiser la fonction :

$$r = \sum_i (y_i - y_i)^2 \quad (\text{III.2.5})$$

où  $y_i$  représente la valeur expérimentale de  $g^2$  ou  $a^2$  pour un angle  $\theta_i$  et  $y_i$  représente l'expression (III.2.1). Le minimum à trois variables est donné par les conditions suivantes :

$$\partial \Gamma / \partial p = 0, \quad \partial \Gamma / \partial Q = 0, \quad \partial \Gamma / \partial R = 0$$

Le système d'équation à trois inconnues (P,Q,R) résultant est aisément programmé sur un petit ordinateur Hewlett-Packard 9830A.

Le tenseur obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est ensuite diagonalisé par la méthode de Jacobi programmée sur le même ordinateur. Les valeurs principales du tenseur  $\underline{\underline{A}}$  sont les racines carrées de celles de  $\underline{\underline{A}}^2$  alors que les directions principales des deux tenseurs sont confondues.

Il faut cependant noter, qu'une ambiguïté apparaît lorsque plusieurs cristaux sont nécessaires pour obtenir un jeu complet de mesures. Dans ce cas, les directions relatives des axes de rotation ne sont pas connues et par conséquent les signes des éléments non diagonaux du tenseur sont indéterminés. Les mêmes ennuis peuvent se produire si plusieurs sites dus à la symétrie du cristal sont présents. Il est possible de lever l'indétermination en effectuant une série de mesures dans un autre plan que ceux du trièdre de référence.

### III.2.2 METHODES DEFINITIVES

Pour la grande majorité des radicaux traités dans ce travail, l'approximation du champ fort n'est plus applicable. D'autre part, le tenseur d'interaction quadripolaire, lorsqu'il est présent, n'est pas directement

relié à l'évolution des signaux  $\Delta M_I = 0$ . En effet, sa contribution aux raies  $\Delta M_I = 0$  est nulle au premier ordre. Par contre, les transitions  $\Delta M_I = \pm 1, \pm 2$  sont généralement très sensibles aux variations de cette interaction et permettent souvent d'extraire le tenseur quadripolaire.

Pour résoudre le problème, nous avons écrit un sous-programme FCN en Fortran IV permettant d'une part de calculer la position des transitions par la méthode des perturbations du chapitre II et d'autre part d'évaluer la fonction suivante :

$$F = \frac{1}{N} \sum_i^N ((H^i_{\text{observé}} - H^i_{\text{calculé}})^2)^{1/2} \quad (\text{III.2.6})$$

où N est le nombre de transitions y compris les transitions  $\Delta M_I > 0$ .

Ensuite, cette fonction est minimisée en ajustant les éléments de  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$  à l'aide du programme MINUITS/30/ utilisant la méthode de recherche du minimum de Rosenbrok /31/.

Les données d'entrées du programme sont :

- 1) les valeurs initiales des tenseurs  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$
- 2) la fréquence du Klystron pour chaque orientation
- 3) le vecteur  $\underline{k}$  pour chaque spectre (cosinus directeurs du champ magnétique)
- 4) les champs de résonance  $H^i$  observés

Note : Ces calculs ont été effectués sur une CDC 3800 et par la suite une UNIVAC 1108 du centre de calcul de l'Université de Genève.

a) Radicaux sans noyau doué d'un moment quadripolaire

Les valeurs initiales des tenseurs  $\underline{q}$  et  $\underline{A}$  sont déterminées au moyen de la méthode du paragraphe III.2.1. Les tenseurs optimisant la fonction III.2.6 sont ensuite introduits dans un programme appelé HMIDIA effectuant la diagonalisation directe de l'Hamiltonien. Les transitions ainsi calculées sont comparées avec les courbes expérimentales. Généralement, pour les noyaux de spin  $I=1/2$ , on constate un bon accord avec l'expérience et la précision de la méthode des perturbations est suffisante.

b) Radicaux possédant un noyau doué d'un moment quadripolaire

Les valeurs initiales des tenseurs  $\underline{q}$  et  $\underline{A}$  sont encore calculées dans l'approximation du champ fort. Une première optimisation est obtenue en ne considérant que les signaux  $\Delta M_I = 0$  et en négligeant l'effet quadripolaire (le programme MINUITS admet un maximum de 12 variables). Cette première approximation des tenseurs  $\underline{q}$  et  $\underline{A}$  permet, à l'aide du goniomètre (paragraphe III.1.5) à deux axes, d'explorer les plans principaux du tenseur hyperfin dans le but de rechercher les orientations où les transitions  $\Delta M_I > 0$  sont susceptibles d'avoir une intensité non nulle. Ensuite, ces nouvelles orientations comprenant les transitions  $\Delta M_I > 0$  sont introduites dans le programme de minimisation et par approximations successives, on détermine les tenseurs  $\underline{q}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$ . Finalement, les champs de résonance sont recalculés par diagonalisation et comme précédemment comparés aux points expérimentaux. Dans les cas où la méthode des perturbations n'est plus une bonne approximation, on introduit dans le sous-programme FCN la différence entre diagonalisation et perturbation pour chaque transition et par itérations on détermine alors les tenseurs corrigés donnant le meilleur accord avec l'expérience.

## IV. RADICAUX $R_2\dot{A}$ (OU A EST UN ATOME DU GROUPE V)

---

### IV. 1 INTRODUCTION

---

L'étude des radicaux  $R_2\dot{A}$ , où A est un atome autre que l'azote appartenant au groupe V, permet de comparer ces systèmes avec leurs homologues azotés, (les intermédiaires réactionnels aminyl/4/) d'une grande importance dans la chimie des amines et dans les phénomènes biologiques. Ce sont essentiellement des radicaux dont l'état électronique fondamental est du type  $\pi$ . Cette comparaison peut se révéler très instructive au point de vue de la contribution des orbitales d du métalloïde à la délocalisation de l'électron non-apparié par une interaction du type  $p_\pi-d_\pi$  avec notamment des cycles benzeniques. En outre, les noyaux d'arsenic et d'antimoine possèdent un moment quadripolaire appréciable et la détermination des constantes de couplage quadripolaire permet d'accéder à la population des différentes orbitales de valence et d'obtenir ainsi des informations sur la géométrie du radical.

Le premier but du travail est d'évaluer le rôle de la nature de A sur la configuration électronique du radical.

Un certain nombre de radicaux phosphonyls ont été observés en milieu amorphe /32/, /33/ et le radical diphenylphosphinyl a récemment été piégé à l'intérieur d'une matrice cristalline /34/, /35/. Deux analyses différentes des spectres du radical diphénylarsényl /36/, /37/ polyo-orienté illustrent les difficultés rencontrées dans l'interprétation des spectres de poudre lorsque l'interaction quadripolaire est du même ordre de grandeur que l'interaction hyperfine. Il s'imposait donc de tenter de former les radicaux  $Ph_2\dot{As}$  et  $Ph_2\dot{Sb}$  piégés dans un milieu orienté.

Le deuxième but est d'examiner le rôle éventuel du ligande. A cette fin, nous nous sommes proposé de piéger le radical  $(\text{Ph NH})_2\dot{\text{P}}$  et de le comparer au radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$  déjà étudié dans ce laboratoire.

Le choix des matrices cristallines a reposé sur deux observations expérimentales des effets des rayons X ou ultraviolets, soit :

- 1) l'irradiation UV d'un monocristal de triphénylphosphine conduit à la formation du radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$  par une rupture homolytique d'une liaison C-P /34/
- 2) l'irradiation aux rayons X d'un monocristal de triphénylphosphine-oxyde produit entre autres, par processus de formation surprenant et encore inexpliqué, le même radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ /35/.

Le radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$  a pu être piégé par le premier mécanisme dans un monocristal de triphénylstibine /38/. Le deuxième processus s'est révélé plus efficace pour les radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$  et  $(\text{PhNH})_2\dot{\text{P}}$  piégés respectivement dans un cristal de triphénylarsine-oxyde /39/ et de diphénylaminophosphine-oxyde /40/.

## IV.2 PARTIE EXPERIMENTALE

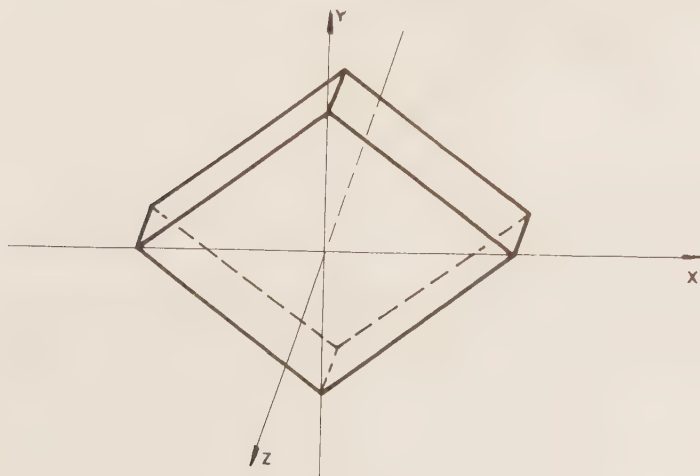
### IV.2.1 SYNTHÈSE, PRÉPARATION ET IRRADIATION DES MONOCRISTAUX

#### A. Diphénylaminophosphine-oxyde

La diphénylaminophosphine-oxyde a été synthétisée d'après la méthode de Goldschmidt et Obermeier /41/.

On obtient des monocristaux de taille convenable en maintenant pendant plusieurs jours à  $-25^{\circ}\text{C}$  une solution de  $(\text{PhNH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  dans de l'éthanol.

La figure (IV.2.1) représente un monocristal de diphénylaminophosphine-oxyde ainsi que le système d'axes utilisé lors de la détermination des tenseurs hyperfins et spectroscopiques. Des clichés de diffraction aux rayons X ont permis de montrer que le cristal est orthorhombique et appartient au groupe spatial  $\text{Pna}2_1$  ( $a = 7,71 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,75 \text{ \AA}$ ) avec 4 molécules par maille. Les axes de la maille coïncident avec le repère utilisé lors de l'étude par RPE.



figure(IV.2.1): monocristal de diphénylaminophosphine-oxyde

Une exposition aux rayons X de 12 heures à température ambiante permet d'obtenir une concentration suffisante de radicaux (avec l'alimentation de 20 KV).

#### B. Triphénylarsine-oxyde

Le produit commercial (ALFA) a été purifié par recristallisation. Les monocristaux ont été obtenus par lente évaporation à température ambiante d'une solution aqueuse du composé. Sur la figure (IV.2.2) nous donnons une représentation d'un monocristal avec le repère X Y Z auquel se réfèrent les différents tenseurs déterminés lors de l'étude RPE. Aucune information concernant la structure cristalline n'est disponible dans la littérature.

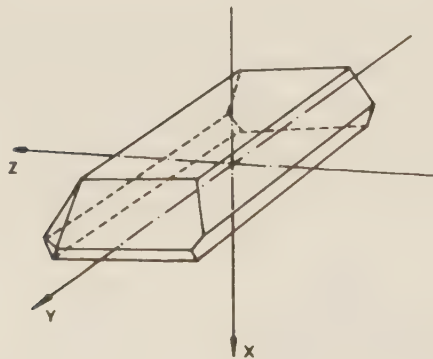
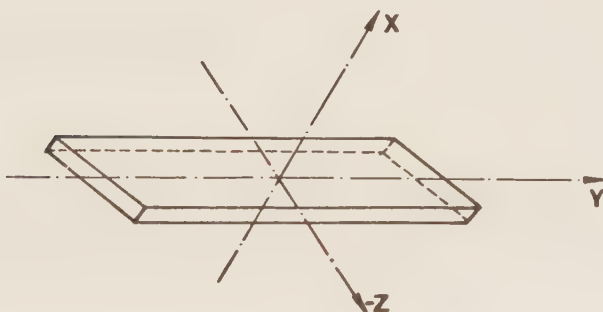


figure (IV.2.2) : monocristal triphénylarsine-oxyde

Les cristaux sont irradiés pendant deux heures à température ordinaire avec une tension de 40 KV et un courant d'émission de 40 mA.

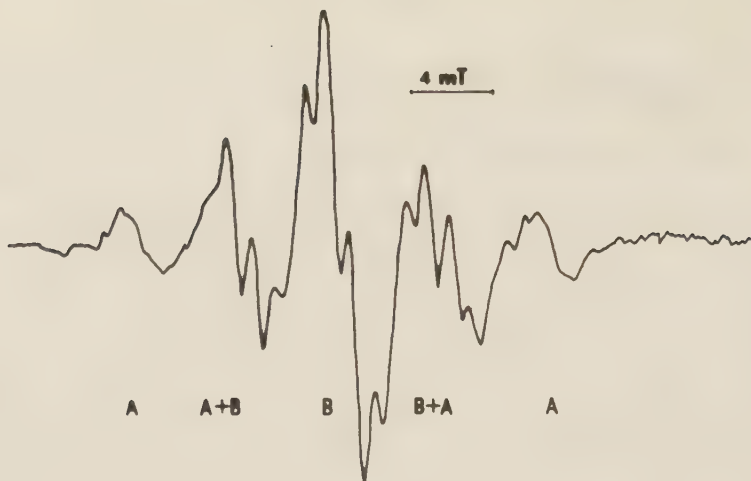
### C. Triphénylstibine

La triphénylstibine est également un produit commercial (ALFA) recristallisé. Les monocristaux ont été formés par évaporation d'une solution saturée de  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  dans l'isopropanol. La morphologie du cristal et le système d'axes utilisé pour les mesures RPE sont représentés sur la figure (IV.2.3) Une étude assez ancienne effectuée par J. Wetzel /42/ révèle que le réseau cristallin est triclinique avec 16 molécules par maille. En fait, cette maille peut être réduite et elle ne contient alors que 4 molécules /43/ ( $a = 11,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,68 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,84 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104^\circ$ ,  $\beta = 108^\circ$ ,  $\gamma = 102^\circ,37$ ).



figure(IV.2.3) : monocristal de triphénylstibine

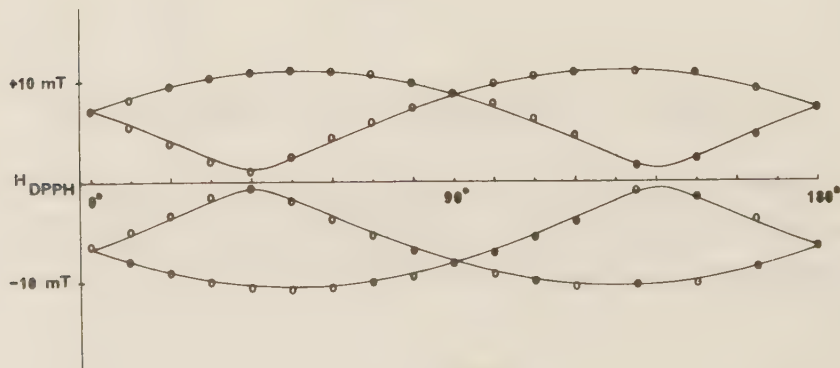
Après 90 minutes d'irradiation dans ces conditions identiques aux précédentes, la concentration radicalaire est suffisante pour permettre l'étude RPE.



figure(IV.2.4): spectre RPE obtenu avec un monocristal de  $(\text{PhNH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  fraîchement irradié aux rayons x ( $\text{H}_0$  dans le plan xoy).



figure(IV.2.5): spectre RPE obtenu après chauffage à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (même orientation que pour la figure IV.2.4).



figure(IV.2.6): variation de la position des signaux A en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan xoy.

## IV.2.2 SPECTRES ET RESULTATS

---

### IV.2.2.1 A Spectres obtenus avec un monocristal de $(\text{PhNH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$

---

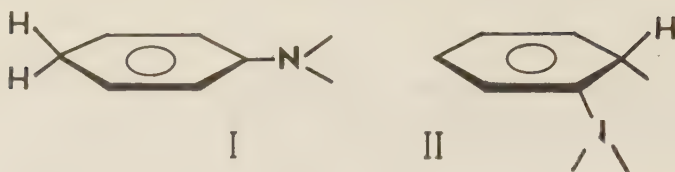
Le spectre RPE obtenu avec un monocristal fraîchement irradié est assez complexe (figure IV.2.4). On distingue néanmoins deux sortes de motifs marqués A et B sur le spectre. Le chevauchement des différents signaux ne permet évidemment pas d'étudier, avec une précision suffisante, l'évolution du spectre en fonction de l'orientation du champ magnétique. Le chauffage du monocristal à  $100^\circ\text{C}$  pendant deux heures provoque une simplification du spectre (figure IV.2.5). Il apparaît nettement que le radical responsable du signal A n'est pratiquement pas affecté par un tel traitement et que les signaux B ont soit totalement disparu, soit fortement diminué d'intensité. Nous donnons sur la figure (IV.2.6) la variation de la position des signaux A en fonction de l'orientation de  $\text{H}_\text{O}$  lors de la rotation autour de l'axe oz. Les courbes peuvent être analysées en supposant que la matrice cristalline recèle deux radicaux présentant une interaction hyperfine avec un noyau de spin  $1/2$ .

### IV.2.2.2 A Analyse des spectres et tenseurs RPE

---

Le radical responsable du motif B n'entre pas dans le cadre de ce travail. Néanmoins, on peut noter que ce signal se comporte comme un triplet presque isotrope ( $a = 4\text{mT}$ ) de quartets ( $a = 1\text{mT}$ ) et peut être compatible avec un radical de structure I ou II, résultant de l'addition d'un atome hydrogène sur l'un

des deux cycles benzéniques / 44/.



Nous avons reporté dans le tableau 1a. les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin des radicaux A ainsi que les cosinus directeurs associés. Dans le tableau 2a. nous donnons les valeurs relatives au tenseur g.

Tableau 1a. Valeurs et directions principales du couplage hyperfin avec  $^{31}\text{P}$ .

| Valeurs principales<br>( $\text{MH}_z$ ) | Cosinus Directeurs |                |     |
|------------------------------------------|--------------------|----------------|-----|
|                                          | x                  | y              | z   |
| $A_{11} = A_1 = 574$                     | $\pm 0,64(31)$     | $\pm 0,76(57)$ | 0,0 |
| $A_{12} = A_2 = 39$                      | 0,0                | 0,0            | 1,0 |
| $A_{13} = A_3 = 50$                      | $\pm 0,76(57)$     | $\mp 0,64(31)$ | 0,0 |

Tableau 2a. Valeurs et directions principales du tenseur g.

| Valeurs principales<br>( $\text{MH}_z$ ) | Cosinus Directeurs |                |     |
|------------------------------------------|--------------------|----------------|-----|
|                                          | x                  | y              | z   |
| $g_1 = 2,002$                            | $\pm 0,65(02)$     | $\pm 0,75(97)$ | 0,0 |
| $g_2 = 2,007$                            | 0,0                | 0,0            | 1,0 |
| $g_3 = 2,001$                            | $\pm 0,75(97)$     | $\mp 0,65(02)$ | 0,0 |

La précision sur  $\underline{A}$  et  $\underline{g}$  a été testée en rediagonalisant de degré en degré l'Hamiltonien écrit avec les valeurs des tableaux 1a. et 2a. et en confrontant les courbes ainsi tracées avec l'évolution des points expérimentaux (figure IV.2.6).

Ces deux tableaux montrent clairement que les signaux A sont dus à deux radicaux de même nature piégés dans deux sites reliés par une opération de symétrie. La structure cristalline de la diphénylaminophosphine-oxyde n'est malheureusement pas connue, ce résultat est cependant en accord avec les coordonnées des quatre positions équivalentes du groupe d'espace  $Pna2_1$  de la maille orthorhombique.

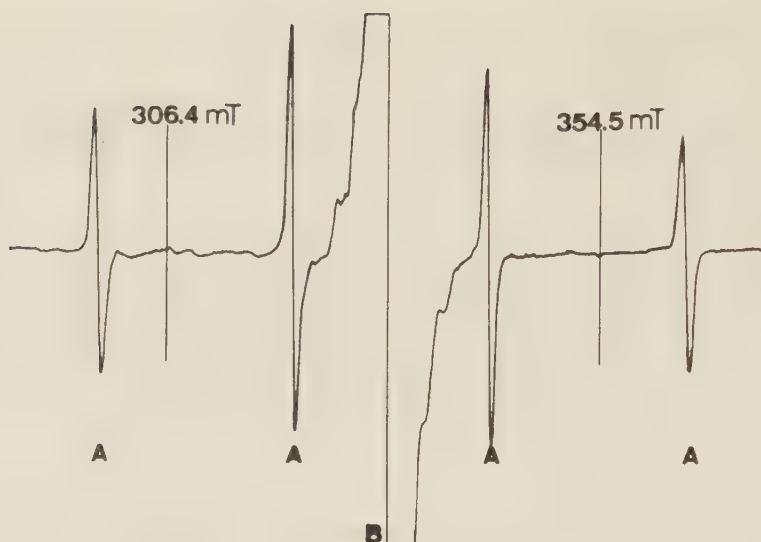
Les tenseurs hyperfins du tableau 1a. sont caractérisés par une symétrie cylindrique très prononcée et par des composantes perpendiculaires très faibles. Ceci est en accord avec un radical possédant l'électron non apparié fortement localisé dans une orbitale  $3p$  de l'atome de phosphore et concorde avec la formule  $(PhNH)_2\dot{P}$ .

Lorsque le couplage hyperfin est de l'ordre de grandeur de la fréquence de Larmor du noyau, les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$  devraient avoir une intensité non négligeable. Dans les orientations où cette condition est remplie, la partie du motif B subsistant au centre du spectre après chauffage, rend l'identification de ces raies impossible. En conséquence, les signes relatifs des valeurs principales du tenseur hyperfin ne peuvent pas être déterminés. Cependant, la discussion portant sur la structure électronique montrera que cette indétermination n'introduit pas d'incertitude au niveau de l'identification du radical.

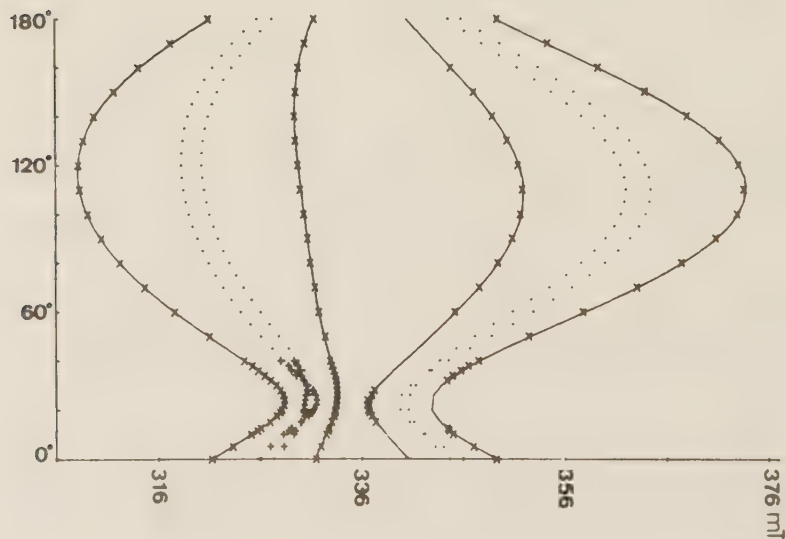
#### IV.2.2.1 B Spectres obtenus avec un monocristal $Ph_3As(O)$

---

Un spectre typique obtenu avec un cristal de triphénylarsine-oxyde irradié est présenté sur la figure (IV.2.7). Il se compose essentiellement d'un grand pic



figure(IV.2.7): spectre RPE obtenu avec un monocristal de  $\text{Ph}_3\text{As}(\text{O})$  irradié au rayons x, montrant deux espèces radicalaires : A( $\text{Ph}_2\text{As}$ ) et B (espèce non identifiée)



figure(IV.2.8): variation angulaire de la position des signaux A dans le plan xoz

x : représente la position des signaux expérimentaux

... : représente les transitions  $\Delta M = +1$  calculées

central B et de quatres raies latérales A d'intensités comparables. Le signal B dont la structure hyperfine interne n'est pas résolue, reste toujours centré autour de la valeur  $g = 2,0036$ . Par analogie avec les observations reportées dans le cas d'un monocristal  $\text{Ph}_3\text{P}$  irradié /34/, on peut attribuer ce signal au radical  $(\text{C}_6\text{H}_5)^\bullet$ .

La variation angulaire du signal A dans le plan yoz est représentée sur la figure (IV.2.8). En dépit du fait que le radical B recouvre souvent la partie centrale du spectre, il apparaît clairement que les courbes de la figure (IV.2.8) correspondent à l'interaction d'un électron p avec un noyau d'arsenic ( $I=3/2$ , abondance naturelle 100%).

L'examen de l'évolution angulaire des signaux A dans les deux autres plans (xoy, xoz) montre que l'on est en présence d'un radical piégé dans deux sites cristallins reliés par une opération de symétrie. Sur la figure (IV.2.9), nous reproduisons un spectre obtenu dans une orientation où le couplage quadripolaire n'est plus négligeable devant le terme hyperfin ( $H_O$  dans le plan yoz). Malgré le recouvrement de la partie droite du spectre par l'espèce B, on distingue trois des quatres raies A et deux transitions supplémentaires assez intenses correspondant à  $\Delta M_I = \pm 1$ .

#### IV.2.2.2 B Analyse des spectres et tenseurs RPE

---

Les différents tenseurs RPE ont été calculés selon la méthode mentionnée au paragraphe III.2.2 en introduisant dans le sous-programme FCN les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = \pm 2$  lorsqu'elles sont clairement observées.

Comme l'ont signalé Toriyama et Iwasaki /24/ (voir aussi chapitre II), l'accord entre la méthode es

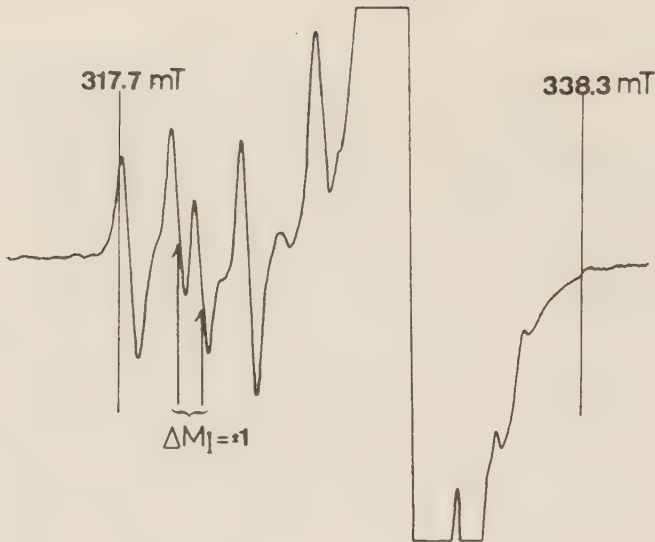


figure (IV.2.9) : spectre RPE obtenu avec un monocristal de  $\text{Ph}_2\text{As}(0)$  irradié aux rayons x ( $H_0$  dans le plan  $yo\bar{z}$ ).

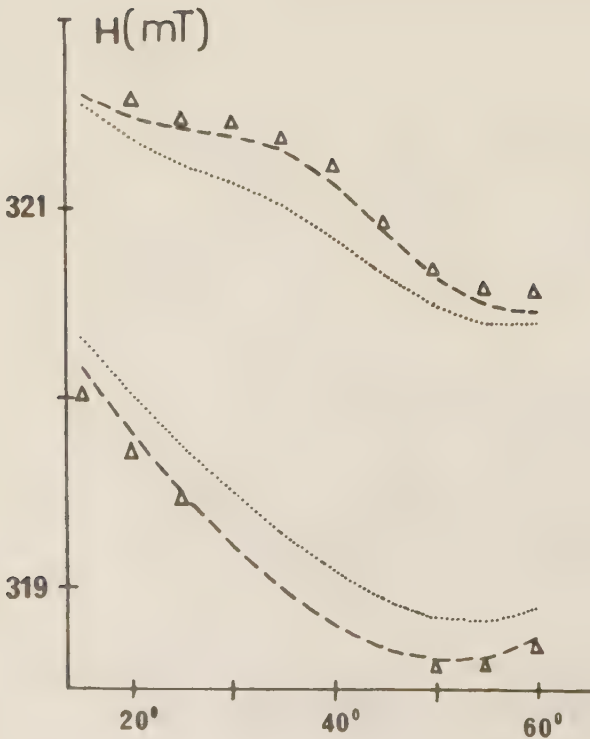


figure (IV.2.10)

Position des transitions  $\Delta M_I = \pm 2$  dans le plan xoy.

$\Delta\Delta$  : représente les signaux expérimentaux

--- : représente la position de ces transitions calculées avec  $P_{\parallel}$  et  $A_{\perp}$  négatifs

..... : représente la position de ces transitions calculées avec  $P_{\parallel}$  négatif et  $A_{\perp}$  positif.

perturbations du deuxième ordre et la diagonalisation de l'hamiltonien n'est pas parfait pour les orientations dans lesquelles l'interaction hyperfine magnétique est comparable au couplage quadripolaire (par exemple dans le plan yoz,  $15^\circ < \theta < 45^\circ$ ). Néanmoins, dans ces régions, la différence (Hdiag.-Hexp.) est toujours inférieure à 0,2 mT et compte tenu de la largeur de raie (1,1 mT), cette précision est considérée comme suffisante. Dans le tableau 3, nous reportons les valeurs principales et les cosinus directeurs associés aux tenseurs: spectroscopique  $\underline{g}$ , hyperfin  $\underline{A}$  et quadripolaire  $\underline{P}$ .

Tableau 3 : tenseur RPE du radical  $\text{Ph}_2\text{As}$

| Valeurs principales           | Cosinus directeurs |             |            |
|-------------------------------|--------------------|-------------|------------|
|                               | x                  | y           | z          |
| Tenseur $\underline{g}$       |                    |             |            |
| $g_1 = 1,999$                 | $+0,26(14)$        | $-0,33(04)$ | $0,90(69)$ |
| $g_2 = 2,052$                 | $+0,70(99)$        | $0,70(25)$  | $0,05(09)$ |
| $g_3 = 2,012$                 | $+0,65(34)$        | $0,63(10)$  | $0,41(17)$ |
| Tenseur $\underline{A}$ (MHz) |                    |             |            |
| $A_{  } = A_1 = 628,8$        | $+0,25(20)$        | $-0,33(44)$ | $0,90(81)$ |
| $A_{\perp} = A_2 = -106,4$    | -                  | -           | -          |
| $A_{\perp} = A_3 = -123,2$    | -                  | -           | -          |
| Tenseur $\underline{P}$ (MHz) |                    |             |            |
| $P_{\perp} = P_1 = 10,3$      | -                  | -           | -          |
| $P_{\perp} = P_2 = 9,2$       | -                  | -           | -          |
| $P_{  } = P_3 = -19,6$        | $+0,65(36)$        | $0,63(36)$  | $0,41(38)$ |

Etant donné la symétrie axiale des tenseurs  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$ , seules les directions relatives à la composante parallèle sont connues avec suffisamment de précision et figurent dans le tableau 3.

En accord avec les faibles valeurs perpendiculaires du tenseur hyperfin, nous avons attribué la formule  $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$  à ce radical.

Le principal problème rencontré lors de la discussion des tenseurs de couplage magnétique est la détermination des signes de leurs composantes.

En général, les transitions  $\Delta M_I > 0$  permettent de déterminer le signe relatif des constantes hyperfines et quadripolaires. Dans notre cas, les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$  (observables uniquement à bas champ) permutent leurs étiquettes à 0,1mT près lors de l'inversion des signes relatifs de  $A_{\perp}$  et  $P_{\parallel}$ . Par contre, les transitions  $\Delta M_I = \pm 2$  sont nettement plus sensibles. La figure (IV.2.10) donne la variation de la position de ces raies en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan xoz pour les deux combinaisons de signes. On constate sur la figure (IV.2.10) que  $A_{\perp}$  et  $P_{\parallel}$  sont de même signe. On verra plus loin que ce résultat permet d'assigner aux différentes composantes des tenseurs  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$ , les signes reportés dans le tableau 3.

#### IV.2.2.1 C Spectres obtenus avec un monocristal de $\text{Ph}_3\text{Sb}$

---

Sur la figure (IV.2.11), nous donnons un exemple de spectre obtenu lorsque le champ magnétique statique  $H_0$  est dans la direction (0,11;0,10;-0,98). On distingue assez nettement 6 signaux marqués A dus à une interaction hyperfine avec l'isotope  $^{121}\text{Sb}$  ( $I=5/2$ , abondance naturelle 57,23%) et 8 raies marquées B relatives à l'isotope  $^{123}\text{Sb}$  ( $I=7/2$ , abondance naturelle 43,75%).

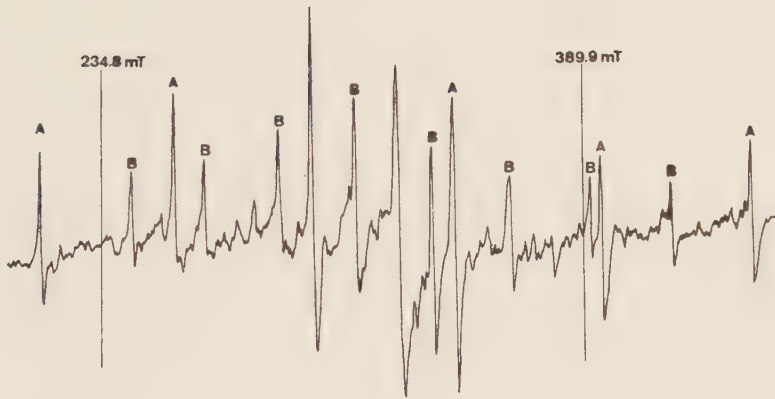


figure (IV.2.11): spectre RPE obtenu avec un monocristal de  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  irradié (le champ statique  $H_0$  est dans la direction: 0,31;0,94;0,13). Les signaux A et B correspondent respectivement aux isotopes  $^{121}\text{Sb}$  et  $^{123}\text{Sb}$ .

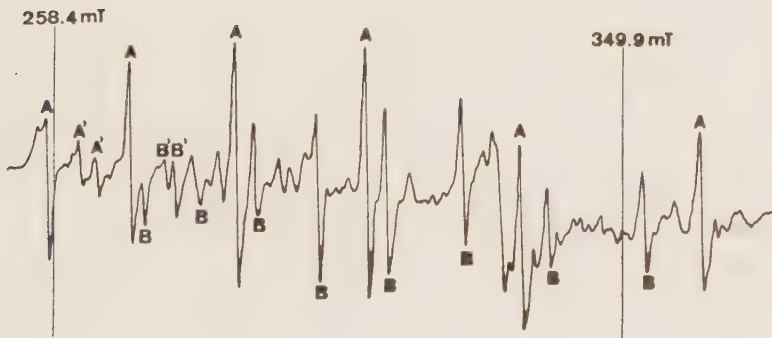


figure (IV.2.12): exemple de spectre obtenu lorsque le champ statique est proche du plan perpendiculaire à la direction de A maximum -

|      |                                                    |      |                                                    |
|------|----------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------|
| A :  | transitions $\Delta M_I = 0$ $^{121}\text{Sb}$     | B :  | transitions $\Delta M_I = 0$ $^{123}\text{Sb}$     |
| A' : | transitions $\Delta M_I = \pm 1$ $^{121}\text{Sb}$ | B' : | transitions $\Delta M_I = \pm 1$ $^{123}\text{Sb}$ |

Aucune interaction avec d'autres noyaux n'est observée lors des différentes orientations. Ceci indique que l'électron non apparié est fortement localisé sur l'atome d'antimoine. Sur la base des paramètres RPE reportés dans le paragraphe suivant et par analogie avec les résultats précédents, nous avons identifié ce radical comme étant  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$ .

La figure (IV.2.12) représente un spectre obtenu dans un plan dont la normale fait un angle de  $2^{\circ},5$  avec la direction de  $A_{||}$ . Il comporte en plus des signaux A et B, des transitions A' et B' dues à  $\Delta M_I = \pm 1$  et quelques autres signaux provenant probablement du radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$  orienté de manière différente dans la maille (une des quatre unités asymétriques de la maille). La variation de la position des raies A et B dans ce plan est donnée sur la figure (IV.2.13).

#### IV.2.2.2 C Analyse des spectres et tenseurs RPE

---

La méthode des perturbations au deuxième ordre devient une approximation d'autant plus grossière que l'interaction hyperfine augmente et cet effet est particulièrement sensible lorsque le spin  $I$  du noyau couplé est élevé. Dans le cas présent, les constantes de couplage hyperfines des deux isotopes de l'antimoine  $^{121}\text{Sb}$  ( $I=5/2$ ),  $^{123}\text{Sb}$  ( $I=7/2$ ) sont trop grandes pour espérer obtenir une bonne optimisation des paramètres RPE avec la méthode des perturbations. Nous avons donc utilisé la procédure du paragraphe IV.2.2 dont nous exposons ici l'application à notre cas particulier.

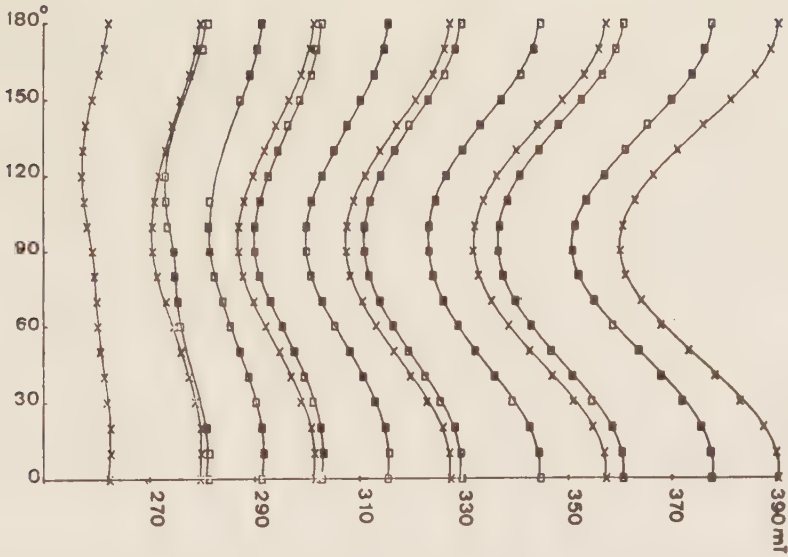


figure (IV.2.13): variation de la position des signaux dans le plan perpendiculaire à la direction de A maximum ( $\Delta M_I = 0$ ) x:  $^{121}\text{Sb}$  □:  $^{123}\text{Sb}$

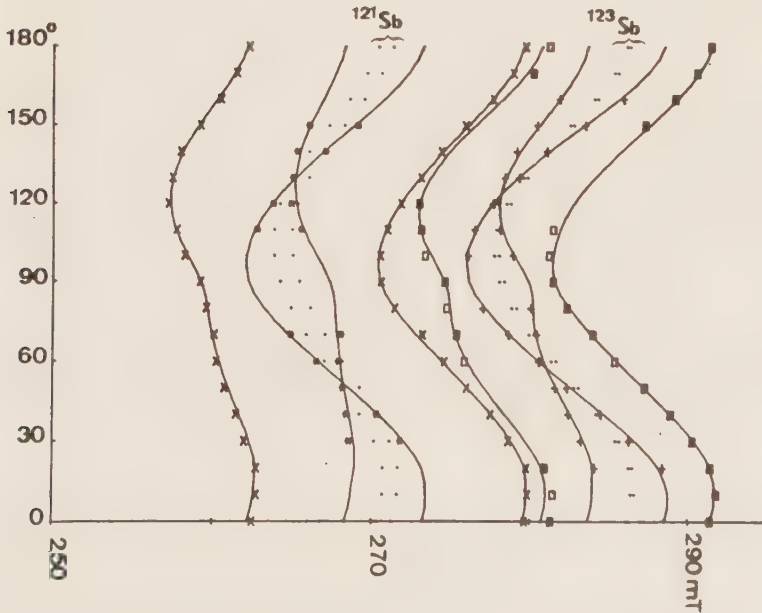


figure (IV.2.14): détail de la variation angulaire des transitions RPE dans le plan perpendiculaire à la direction de A maximum -

x: transitions  $M_I = 5/2, M_I = 3/2$ , \* transitions  $\Delta M_I = +1$   $^{121}\text{Sb}$   
 □: transitions  $M_I = 7/2, M_I = 5/2$ , + transitions  $\Delta M_I = +1$   $^{123}\text{Sb}$

Courbes théoriques calculées: 1) avec les tenseurs du tableau 4  
 2) sans interaction quadripolaire...

Une première optimisation par la méthode des perturbations nous a permis d'obtenir les directions approchées des vecteurs principaux de  $\underline{g}$  et  $\underline{A}$ . Le cristal a alors été étudié dans les trois plans voisins des plans principaux de  $\underline{A}$ . Dans les deux plans contenant la valeur maximum du tenseur de couplage hyperfin l'accord entre le résultat du calcul de perturbation et les points expérimentaux est très peu satisfaisant. Des écarts de l'ordre de 2,5mT ont parfois été constatés. Dans le troisième plan, cet accord n'est que médiocre. La diagonalisation directe de l'Hamiltonien avec les paramètres obtenus par perturbation permet d'évaluer pour chaque orientation du champ magnétique l'écart entre les deux méthodes (Hdiag.-Hpert.) La position des signaux ainsi corrigée est alors introduite dans le sous-programme FCN avec les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$ . Une nouvelle optimisation détermine des tenseurs  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$  corrigés. Ces nouveaux tenseurs sont alors utilisés pour diagonaliser l'Hamiltonien dans chaque orientation expérimentale. L'écart entre les signaux diagonalisés et les points expérimentaux est plus faible que la largeur de raie (2mT). Ces calculs ont été effectués pour l'isotope  $^{121}\text{Sb}$ . Après conversion des tenseurs par les rapports  $^{123}\gamma / \gamma^{121} = 0,5414$  et  $^{123}Q/Q^{121} = 1,2747$ , les points calculés sont en bon accord avec les signaux expérimentaux de l'isotope  $^{123}\text{Sb}$ . Nous avons reporté dans le tableau 4 les valeurs principales et les cosinus directeurs des tenseurs  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$  relatifs aux deux isotopes.

Tableau 4 : tenseurs RPE du radical  $\text{Ph}_2\text{Sb}$

| Valeurs principales           | Cosinus directeurs |            |           |
|-------------------------------|--------------------|------------|-----------|
|                               | x                  | y          | z         |
| Tenseur $\underline{g}$       |                    |            |           |
| $g_1 = 1,9804$                | 0,38(47)           | 0,15(43)   | -0,91(0)  |
| $g_2 = 2,1044$                | 0,85(90)           | -0,42(06)  | 0,29(18)  |
| $g_3 = 1,9959$                | 0,33(77)           | 0,89(40)   | 0,29(43)  |
| Tenseur $\underline{A}$ (MHz) |                    |            |           |
| $^{121}\text{Sb}$             |                    |            |           |
| $A_1 = 1306$                  | 0,36(12)           | 0,05(50)   | -0,93(08) |
| $A_2 = -585$                  | 0,89(72)           | -0,029(24) | 0,33(08)  |
| $A_3 = -707$                  | 0,25(40)           | 0,95(47)   | 0,15(30)  |
| $^{123}\text{Sb}$             |                    |            |           |
| $A_1 = 707$                   |                    |            |           |
| $A_2 = -317$                  | - idem -           |            |           |
| $A_3 = -383$                  |                    |            |           |
| Tenseur $\underline{P}$ (MHz) |                    |            |           |
| $^{121}\text{Sb}$             |                    |            |           |
| $P_1 = -5,05$                 | 0,13(20)           | 0,0        | -0,99(12) |
| $P_2 = -10,25$                | 0,93(07)           | -0,34(41)  | 0,12(40)  |
| $P_3 = 15,30$                 | 0,34(11)           | 0,93(89)   | 0,04(36)  |
| $^{123}\text{Sb}$             |                    |            |           |
| $P_1 = -3,22$                 |                    |            |           |
| $P_2 = -6,50$                 | - idem -           |            |           |
| $P_3 = 9,75$                  |                    |            |           |

Les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$  sont particulièrement affectées par l'interaction quadripolaire. Sur la figure (IV.2.14), nous avons porté la position de ces signaux expérimentaux en présence des courbes théoriques calculées : 1) avec les tenseurs du tableau 4, 2) sans l'interaction quadripolaire.

Toutefois, la confusion résultant de la présence des signaux des deux isotopes ne permet pas d'identifier les raies  $\Delta M_I = \pm 2$ , de telle sorte qu'il n'est pas possible de déterminer, par cette méthode, les signes relatifs des constantes quadripolaires et hyperfines. Les signes figurant dans le tableau 4 ont été attribués en fonction d'autres critères développés dans les paragraphes suivants.

## IV.3 DISCUSSION DES RESULTATS

### IV.3.1 STRUCTURE DES RADICAUX DU TYPE $R_2\dot{A}$

#### IV.3.1.1 Remarques générales

Sur le tableau 5 on constate que les axes principaux des tenseurs hyperfins et quadripolaires (dans le cas de  $Ph_2\dot{A}s$  et  $Ph_2\dot{S}b$ ) coïncident, à l'erreur expérimentale près, avec les directions principales du tenseur  $\underline{g}$ . Ces différents tenseurs définissent entre eux un référentiel cartésien  $x y z$  lié au radical. En effet, la direction de l'orbital  $p$  contenant l'électron célibataire est donnée par la composante maximum du tenseur hyperfin, tandis que la direction de  $P_{||}$  est colinéaire à la direction de la paire d'électrons libres.

Pour la suite de cet exposé, nous utiliserons le système de coordonnées internes représenté sur la figure (IV.2.15).

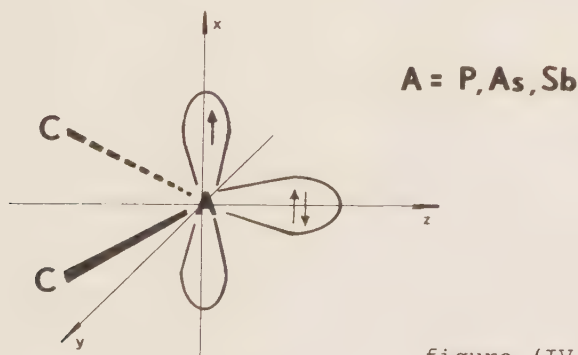


figure (IV.2.15)

Notons que les directions principales du tenseur quadripolaire du radical  $Ph_2\dot{S}b$  diffèrent d'environ  $15^\circ$  de celles du tenseur  $\underline{g}$ . Bien que cet écart puisse être provoqué

| Radical (PhNH) <sub>2</sub> P <sup>•</sup>  |      |      |      | Radical Ph <sub>2</sub> As <sup>•</sup>     |      |      |      | Radical Ph <sub>2</sub> Sb <sup>•</sup>        |      |       |       |
|---------------------------------------------|------|------|------|---------------------------------------------|------|------|------|------------------------------------------------|------|-------|-------|
| $g_1=2,002 \quad g_2=2,007 \quad g_3=2,001$ |      |      |      | $g_1=1,999 \quad g_2=2,052 \quad g_3=2,012$ |      |      |      | $g_1=1,9804 \quad g_2=2,1044 \quad g_3=1,9959$ |      |       |       |
| $g_1=574$                                   | 1,0  | 90,0 | 90,5 | $A_1=628,8$                                 | 0,7  | 90,5 | 90,1 | $A_1=1306$                                     | 6,0  | 89,1  | 95,8  |
| $g_2=39$                                    | 90,0 | 0,0  | 90,0 | $A_1=-106$                                  | -    | -    | -    | $A_2=-585$                                     | 90,0 | 8,0   | 82,0  |
| $g_3=50$                                    | 90,0 | 90,0 | 1,0  | $A_1=-123$                                  | -    | -    | -    | $A_3=-707$                                     | 84,0 | 97,9  | 9,9   |
|                                             |      |      |      | $P_1 = 10,3$                                | -    | -    | -    | $P_1 = -5,0$                                   | 17,6 | 100,1 | 104,3 |
|                                             |      |      |      | $P_1 = 9,2$                                 | -    | -    | -    | $P_2 = -10,2$                                  | 78,9 | 11,3  | 87,5  |
|                                             |      |      |      | $P_1 = -19,6$                               | 90,2 | 89,8 | 4,2  | $P_3 = 15,3$                                   | 76,4 | 95,0  | 14,5  |

Tableau 5 : angles entre les directions principales du tenseur  $g$   
et les directions des valeurs propres des tenseurs  
hyperfins et quadripolaires

par l'environnement cristallin, il traduit plus probablement une assez grande incertitude expérimentale sur les directions principales du tenseur quadripolaire. D'autant que ces directions sont déterminées par l'évolution angulaire des transitions  $\Delta M_I = \pm 1$  qui dans ce cas ne sont observables que lors de la rotation dans un seul plan (autour de la direction de  $A_{\parallel}$ ). Cependant, la faible valeur de l'angle ( $8^\circ$ ) entre la direction de  $P_{\parallel} = P_z$  et celle de  $A_z$  démontre que le modèle de figure IV.2.15 reste valable pour ce radical.

#### IV.3.1.2 Couplage hyperfin magnétique

Les tenseurs hyperfins déterminés précédemment peuvent être décomposés en constantes de couplage isotrope  $a_{iso}$  et anisotropes  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$ . Avant d'effectuer cette décomposition, il faut :

$\alpha$ ) tenir compte du terme  $\underline{L} \cdot \underline{I}$  figurant dans l'expression (II.2.5) du chapitre II lorsque l'interaction spin-orbite est grande (c'est le cas pour Sb  $\lambda \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$  et As  $\lambda = 1500 \text{ cm}^{-1}$ )

$\beta$ ) déterminer le signe des valeurs principales du tenseur hyperfin

$\alpha$ ) Estimation de la contribution orbitale

L'effet de ce terme peut être évalué au premier ordre à l'aide d'une correction similaire à celle utilisée par L.B.Knight et W.Weltner /45/.

Si l'on admet que  $A'_x$  correspond à la direction de l'orbitale p contenant l'électron non apparié, alors les constantes hyperfines  $A'_\alpha$   $\alpha = x, y, z$  mesurées expérimentalement prennent la forme :

$$A'_x = a_{iso} + 2 \text{ Adip} - \epsilon(\Delta g_x) = A_x - \epsilon(\Delta g_x)$$

$$A'_y = a_{iso} - \text{Adip} + \epsilon(\Delta g_y) = A_y + \epsilon(\Delta g_y)$$

$$A'_z = a_{iso} - \text{Adip} + \epsilon(\Delta g_z) = A_z + \epsilon(\Delta g_z)$$

(IV.2.1)

$$\text{avec } \epsilon = 1/h g_e \beta g_n \beta_N \langle 1/r^3 \rangle_p$$

$$\text{Adip} = 1/h g_e \beta g_n \beta_N \langle (3\cos^2\theta - 1)/r^3 \rangle = B_0 = (2/5)\epsilon$$

Il existe dans la littérature plusieurs ensembles de valeurs pour les paramètres atomiques  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  /15/, /46/. Nous faisons figurer dans la première colonne du tableau 6 les valeurs de  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  pour les atomes de P, As et Sb obtenues par Froese à l'aide d'un calcul Hartree-Fock /14/ et dans la seconde colonne ces mêmes paramètres évalués avec des fonctions atomiques incluant les effets relativistes /47/. En comparant ces deux séries de valeurs, on constate que l'ordre de grandeur de la correction relativiste est au maximum de 1,3%, donc pratiquement négligeable. D'autre part, Barnes et Smith /48/ ont proposé des valeurs de  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  semi-empiriques tirées des spectres atomiques (colonne 3). Pour les deux premiers atomes, ces paramètres sont assez proches des valeurs théoriques, par contre en ce qui concerne l'atome d'antimoine la différence est nettement plus grande. La densité de spin dans l'orbitale 5p du radical  $\text{Ph}_2\text{Sb}$  déterminée à l'aide des valeurs de  $2B_0$  calculées avec les données des colonnes 1 ou 2 est de loin supérieure à l'unité. En revanche, cette densité de spin estimée avec les paramètres  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  semi-empiriques est légèrement inférieure à l'unité et de ce fait, elle apparaît bien plus raisonnable. Sur la base de ce résultat,

nous admettons que la valeur de  $\langle 1/r^3 \rangle$  proposée par Barnes et Smith est la mieux appropriée pour évaluer le caractère p de l'atome d'antimoine. Par souci de cohérence, nous adopterons ces paramètres pour tous les autres atomes considérés ici (colonne 4 et 5 du tableau 6).

Tableau 6

|                        | $\langle 1/r^3 \rangle_u$ a | $\langle 1/r^3 \rangle_u$ a | $\langle 1/r^3 \rangle_u$ a | $\epsilon$ (MHz) | $2B_O$ (MHz) |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|--------------|
| réf.                   | /14/                        | /47/                        | /48/                        | col.3            | col. 3       |
| P (3p)                 | 3,26                        | 3,31                        | 3,48                        | 758              | 606          |
| As (4p)                | 6,85                        | 6,95                        | 7,51                        | 686              | 549          |
| $^{121}\text{Sb}$ (5p) | 9,23                        | 9,34                        | 13,00                       | 1660             | 1333         |

En utilisant les valeurs de  $\epsilon$  du tableau 6 et après le calcul de g dans les directions principales du tenseur hyperfin, on obtient les constantes hyperfines corrigées  $A_\alpha$ :

| $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$ | $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$ |
|------------------------------|------------------------------|
| $A_x = 626 \text{ MHz}$      | $A_x = 1270 \text{ MHz}$     |
| $A_y = -140 \text{ MHz}$     | $A_y = -752 \text{ MHz}$     |
| $A_z = -129 \text{ MHz}$     | $A_z = -699 \text{ MHz}$     |

Calculé en supposant le signe  
négatif de  $A'_y$  et  $A'_z$

Etant donné la faible anisotropie du facteur g du radical  $(\text{PhNH})_2\dot{\text{P}}$ , ces composantes hyperfines ne sont pratiquement pas modifiées.

β) Signe des valeurs principales

a) Radical  $(\text{PhNH})_2\dot{\text{P}}$

Si l'électron célibataire est localisé dans une orbitale 3p du phosphore, le signe de  $A_{\parallel}$  est sans aucun doute positif. En effet, c'est la seule possibilité permettant d'obtenir une composante anisotrope  $\tau_{\parallel} > 0$  correspondant à l'interaction hyperfine d'un électron p avec le moment magnétique positif du noyau de phosphore (voir chapitre II). Malheureusement, il est impossible de choisir le signe des constantes  $A_{\perp}$ . Nous avons donc calculé les constantes de couplage isotropes  $a_{\text{iso}}$  et anisotropes  $\tau$  pour les deux combinaisons de signes. (tableau 7)

b) Radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$

Pour les raisons invoquées ci-dessus à propos du radical  $(\text{PhNH})_2\text{P}$ , on peut également affirmer que le signe de  $A_{\parallel}$  est positif. L'ambiguïté est ainsi réduite à la connaissance du signe de  $A_{\perp}$ . Dans la partie expérimentale, nous avons montré en examinant l'évolution des raies  $\Delta M_I = +2$  (figure IV.2.10) que le signe relatif de  $A_{\perp}$  et  $P_{\parallel}$  était le même. D'autre part, on verra dans le cadre de l'interaction quadripolaire que le signe de  $P_{\parallel}$  est négatif; ce qui implique évidemment  $A_{\perp} < 0$ .

c) Radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$

Le signe de  $A_{\parallel}$  peut encore être postulé positif. En outre, si le radical en question est bien  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$ , le tenseur de couplage hyperfin doit avoir une symétrie axiale assez marquée. On peut donc s'attendre à ce que la correction due à la contribution du moment orbital augmente le caractère axial du tenseur hyperfin. Or, tout autre choix que le signe négatif pour les composantes perpendiculaires tend à accroître la différence entre  $A_y$  et  $A_z$ . Les autres combinaisons de signes produisent une densité de spin totale trop faible

ou des constantes isotropes et anisotropes incompatibles avec un schéma d'orbitales de valence s et p.

# Détermination des caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron célibataire

L'interprétation des constantes de couplage isotropes  $a_{iso}$  en termes de densité de spin est liée à l'évaluation de l'interaction de contact  $A_{iso}$  associée à un électron s. Les paramètres atomiques  $|\Psi_{ns}(0)|^2$  estimés par Froese /14/ ont été modifiés par la méthode empirique de Mackey et Wood /49/ pour prendre en considération les effets relativistes.

$$A_{iso} = (8\pi/3h) g_e \beta g_n \beta_N |\Psi_{ns}(0)|^2 \gamma$$

$$\gamma = 1 + 3,76 \cdot 10^{-6} Z^3 : \text{coefficient empirique}$$

Z nb.atomique

|         | $A_{iso}$ (MHz) |
|---------|-----------------|
| P (3s)  | 10308           |
| As (4s) | 10783           |
| Sb (5s) | 25474           |

Ces données associées aux valeurs de  $2B_0$  mentionnées dans le tableau 6, permettent de calculer les caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron non apparié. Ces résultats ainsi que les composantes isotropes  $a_{iso}$  et anisotropes  $\tau$  sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7

| Radical             | $a_{iso}$ | $\tau_x$ | $\tau_y$ | $\tau_z$ | $C_s^{2\frac{1}{2}}$ | $C_p^{2\frac{1}{2}}$ |
|---------------------|-----------|----------|----------|----------|----------------------|----------------------|
| $(PhNH)_2\dot{P}$ I | 221       | 353      | -182     | -171     | 2,1                  | 58                   |
| II                  | 162       | 412      | -201     | -212     | 1,5                  | 68                   |
| $Ph_2\dot{As}$      | 119       | 507      | -259     | -248     | 1,1                  | 92                   |
| $Ph_2\dot{Sb}$      | -60       | 1330     | -692     | -639     | 0,2                  | 99,7                 |

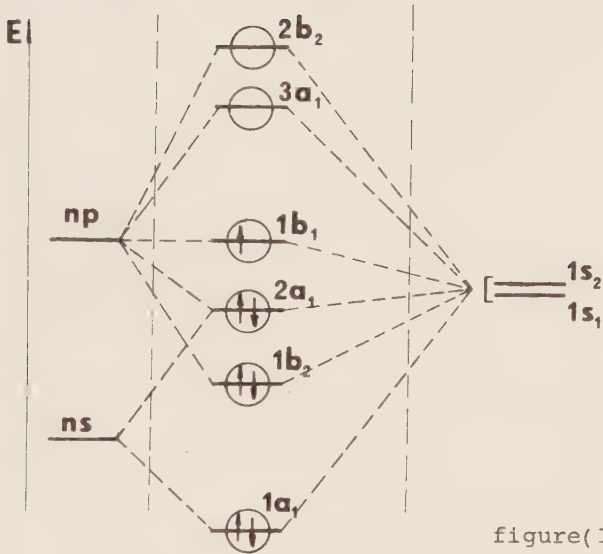
#### IV.3.1.3 Facteur spectroscopique g

Puisque le caractère p au niveau de l'atome central est voisin de 100% dans le cas de  $Ph_2\dot{As}$  et  $Ph_2\dot{Sb}$  (voir tableau 7), la conjugaison entre l'orbitale  $p_\pi$  et les cycles benzéniques est probablement très faible. Dans ces conditions, les radicaux hydrogénés  $H_2\dot{A}$  constituent un modèle acceptable pour décrire de manière simplifiée la configuration électronique de leurs homologues  $Ph_2\dot{A}$ . La discussion du facteur g dans le cadre de cette approximation est en outre justifiée par le fait que seul l'atome central possède une constante de couplage spin-orbite appréciable. La figure (IV.2.16) représente le schéma (MO-LCAO) des niveaux d'énergie d'une molécule  $\dot{A}H_2$  appartenant au groupe de symétrie ponctuel  $C_{2v}$  (pour la disposition des axes de la figure IV.2.15). Dans ce schéma, les orbitales d de la couche de valence de l'atome du groupe V sont négligées.

ATOME

A

H



figure( IV.2.16)

La configuration électronique fondamentale est donc  $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^1 {}^2B_1$  avec l'électron célibataire localisé dans une orbitale non-liante formée par une orbitale  $p_x$  de l'atome A. Les autres orbitales moléculaires sont de la forme :

$$(ra_1) = \{a_{rs}s(A) + a_{rp}p_z(A) + a_{rh}h_z\} \quad r = 1,2,3$$

$$(rb_2) = \{b_{rp}p_y(A) + b_{rh}h_y\} \quad r = 1,2$$

avec  $h_z = 1/\sqrt{2} (s_1 + s_2)$

$$h_y = 1/\sqrt{2} (s_1 - s_2)$$

Les valeurs principales du tenseur  $g$  peuvent être évaluées à l'aide de l'expression (II.2.3) du chapitre II. Les déviations des composantes de  $g$  par rapport à  $g_e = 2,0023$  sont données par les contributions suivantes :

1) dans la direction x

$$\Delta g_x = \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | L_A^x | A_2 \rangle)^2}{E(b_1) - E(A_2)}$$

Il n'existe aucune orbitale moléculaire appartenant à la représentation irréductible  $A_2$ , en conséquence  $\Delta g_x = 0$  et  $g_x = g_e = 2,0023$

2) dans la direction y

$$\Delta g_y = \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | \underline{L}_A^y | 2a_1 \rangle)^2}{E(1b_1) - E(2a_1)} + \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | \underline{L}_A^y | 1a_1 \rangle)^2}{E(1b_1) - E(1a_1)} + \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | \underline{L}_A^y | 3a_1 \rangle)^2}{E(1b_1) - E(3a_1)}$$

Bien que l'on ignore les différences d'énergie existantes entre les orbitales moléculaires, l'orbitale non-liante  $2a_1$  est certainement très proche du niveau  $1b_1$ . Le premier terme de l'expression ci-dessus est donc considérablement plus grand que les deux autres et la contribution résultante devrait être largement positive ( $g_y > g_e$ ).

3) dans la direction z

$$\Delta g_z = \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | \underline{L}_A^z | 1b_2 \rangle)^2}{E(1b_1) - E(1b_2)} + \frac{2\lambda_A (\langle 1b_1 | \underline{L}_A^z | 2b_2 \rangle)^2}{E(1b_1) - E(2b_2)}$$

Les deux contributions affectent la valeur de  $g$  en sens opposés. Cependant, il est fort probable que l'orbitale liante  $1b_2$  soit plus près du niveau  $1b_1$  que l'orbitale anti-liante  $2b_2$ . Ceci conduit à un  $\Delta g_z$  positif avec  $g_e < g_z < g_y$ .

Les directions principales des tenseurs  $\underline{g}$  expérimentaux sont sensiblement alignées avec celles des tenseurs hyperfins (tableau 5). En outre, la direction correspondant à la valeur de  $g$  maximum est perpendiculaire à la composante  $A_{\parallel}$  (la direction de l'orbitale  $p_x$ ). Ceci est en parfait accord

avec notre modèle. L'accroissement de cette composante en fonction de l'atome central, traduit l'augmentation de la constante de couplage spin-orbite à l'intérieur du groupe V ( $\lambda_P=299 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{As}=1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{Sb}=5000 \text{ cm}^{-1}$ ). En ce qui concerne les deux premiers radicaux ((PhNH) $_2\dot{P}$  et Ph $_2\dot{As}$ ), la composante de g perpendiculaire au plan moléculaire (dans la direction de  $A_{\parallel}$ ) est très voisine de 2,0023 et la dernière valeur de g parallèle à l'axe  $C_2$  est comprise entre les deux autres. Ces résultats correspondent assez bien aux estimations déduites du modèle H $_2\dot{A}$ . Néanmoins, il faut remarquer que dans le cas du radical Ph $_2\dot{Sb}$ , on observe une valeur de g sensiblement inférieure à 2,0023 dans la direction de  $A_{\parallel}$ . Cet abaissement de g peut être expliqué par la participation des orbitales 5d de l'antimoine à notre schéma d'orbitales moléculaires. Une telle interprétation a été suggérée par Atkins et Symons à propos du radical  $\dot{SeO}_2^-$  /50/. En effet, les orbitales d vacantes de l'antimoine doivent être relativement proches du niveau énergétique  $1b_1$ , il est donc probable que l'orbitale  $d_{xz}$  qui appartient à la représentation irréductible  $B_1$  participe à l'orbitale moléculaire  $1b_1$ .

$$(1b_1) = ap_x(Sb) + \delta d_{xz}(Sb)$$

Les autres orbitales d (qui se transforment en  $a_2 + b_2 + 2a_1$ ) sont certainement moins impliquées dans les orbitales liantes. Cette situation est décrite sur la figure (IV.2.17).

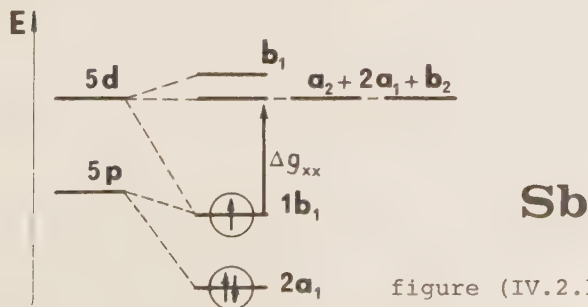


figure (IV.2.17)

Puisque  $\underline{L}^x |d_{xz}(b_1)\rangle \neq 0$  et qu'en outre, il existe une orbitale supérieure de symétrie  $a_2$  qui est essentiellement une orbitale  $d_{xy}$  pure, on peut estimer que :

$$\Delta g_x \cong \frac{2\lambda S b \delta^2}{E(b_1) - E(a_2)} < 0 \Rightarrow g_x < g_e$$

De même, il est vraisemblable que la contribution de l'orbitale  $d_{yz}$  de symétrie  $b_2$  est à l'origine de la faible valeur  $g$  observée dans la direction  $z$ .

En conclusion, les tenseurs spectroscopiques  $\underline{g}$  sont en excellent accord avec des radicaux du type  $R_2\dot{A}$ .

#### IV.3.1.4 Interaction quadripolaire

Dans la mesure où les angles de torsion des deux groupes phényles sont équivalents, les radicaux  $Ph_2\dot{A}$  appartiennent au groupe de symétrie  $C_{2v}$ . Par conséquent, l'axe de rotation  $C_2$  et la direction de l'orbitale  $p_x$  perpendiculaire au plan moléculaire coïncident avec deux directions principales du gradient de champ électrique (voir référentiel de la figure (IV.2.15)). Ceci est confirmé expérimentalement par le fait que les axes principaux des tenseurs  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}$  et  $\underline{P}$  sont à peu près colinéaires (tableau 5).

Les constantes de couplage quadripolaire peuvent être analysées dans l'approximation de Townes et Dailey /19/ à l'aide d'un traitement analogue à celui utilisé par Lucken /20/ dans le cas de la pyridine et de ces dérivés. Si les orbitales  $d$  sont négligées, la configuration électronique de la couche de valence de l'atome  $A$  est décrite par les orbitales hybrides suivantes :

|                                                                                           | Type                     | Nombre<br>d'occupation |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| $\Phi_{1\pi} = p_x$                                                                       | liaison $\pi$            | a                      |
| $\Phi_2 = \cotg^2 \gamma s + (1 - \cotg^2 \gamma)^{\frac{1}{2}} p_z$                      | paire libre              | 2                      |
| $\Phi_3 = 1/\sqrt{2} \{ (-\cotg^2 \gamma)^{\frac{1}{2}} s - \cotg \gamma p_z + p_y \}$    | liaison A-C <sub>1</sub> | b                      |
| $\Phi_4 = 1/\sqrt{2} \{ (1 - \cotg^2 \gamma)^{\frac{1}{2}} s - \cotg \gamma p_z - p_y \}$ | liaison A-C <sub>2</sub> | b                      |

où  $2\gamma$  est l'angle  $\widehat{CAC}$

En appliquant les équations de Townes et Dailey (II.2.27) du chapitre II, les composantes de l'interaction quadripolaire déviennent :

$$\begin{aligned}
 e^2 Qq_x &= \{-\Gamma - (\delta^2 + 1)b/2 + a\} e^2 Qq_0 \\
 e^2 Qq_y &= \{-\Gamma + (1 - \delta^2/2)b - a/2\} e^2 Qq_0 \\
 e^2 Qq_z &= \{2\Gamma + (\delta^2 - 1/2)b - a/2\} e^2 Qq_0
 \end{aligned}
 \tag{IV.2.2}$$

$$\begin{aligned}
 \text{avec } \Gamma &= 1 - \cotg^2 \gamma \\
 \delta &= \cotg \gamma
 \end{aligned}$$

A partir de ces équations on peut déduire les relations :

$$\begin{aligned}
 1) \quad (2-b) &= \Gamma^{-1} (1+\eta/3) e^2 Qq_z / e^2 Qq_0 \\
 2) \quad (a-b) &= 2/3 [e^2 Qq_z / e^2 Qq_0]
 \end{aligned}
 \tag{IV.2.3}$$

$\eta$  = paramètre d'asymétrie

Les valeurs propres du tenseur quadripolaire  $P_\alpha$  sont reliées aux constantes  $e^2 Qq_\alpha$  par le facteur  $2I(2I-1)$  (tableau 8).

Tableau 8

| (MHz)     | $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}\text{s}$ | $\text{Ph}_2\dot{\text{S}}\text{b}^{121}$ |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| $e^2Qq_x$ | + 62                                | - 101                                     |
| $e^2Qq_y$ | + 55                                | - 205                                     |
| $e^2Qq_z$ | - 117                               | + 306                                     |
| $\eta$    | ~ 0                                 | 0.34                                      |

A l'instar des constantes de couplage magnétique, les éléments du tenseur quadripolaire sont connus au signe près. Cependant, les expressions (IV.2.3) ci-dessus permettent de lever cette incertitude. En effet, puisque dans le domaine de variation de l'angle  $\gamma$  ( $45^\circ$  -  $90^\circ$ ),  $I$  est toujours positif et qu'en outre  $b$  est certainement inférieur à deux, les signes de  $e^2Qq_z$  et  $e^2Qq_0$  sont sans aucun doute identiques. La constante de couplage atomique  $e^2Qq_0$  relative à un électron de valence  $p$  étant négative pour l'atome d'arsenic et positive pour l'atome d'antimoine, les signes des composantes  $e^2Qq_z$  et  $P_z$  des radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}\text{s}$  et  $\text{Ph}_2\dot{\text{S}}\text{b}$  sont donc opposés (tableau 8). Les constantes de couplage quadripolaire obtenues par spectroscopie microondes dans le cas de la pyridine /20/ et de l'arsabenzène/51/ confirment cette analyse.

Pour évaluer les constantes atomiques  $e^2Qq_0$ , nous avons utilisé les mêmes valeurs de  $\langle 1/r^3 \rangle$  que celles adoptées pour calculer les constantes hyperfines  $2B_0$  ainsi que les moments quadripolaires nucléaires compilés par Smith /52/.

|                   | $Q \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ | $e^2 Qq_0 \text{ (MHz)}$ |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------|
| As                | + 0.320                         | - 451                    |
| $^{121}\text{Sb}$ | - 0.531                         | 1298                     |

Si nous admettons maintenant que la population "a" de l'orbitale  $\phi_{1\pi}$  correspond à la densité de spin estimée par l'interaction hyperfine magnétique, la deuxième équation IV.2.3 conduit à :

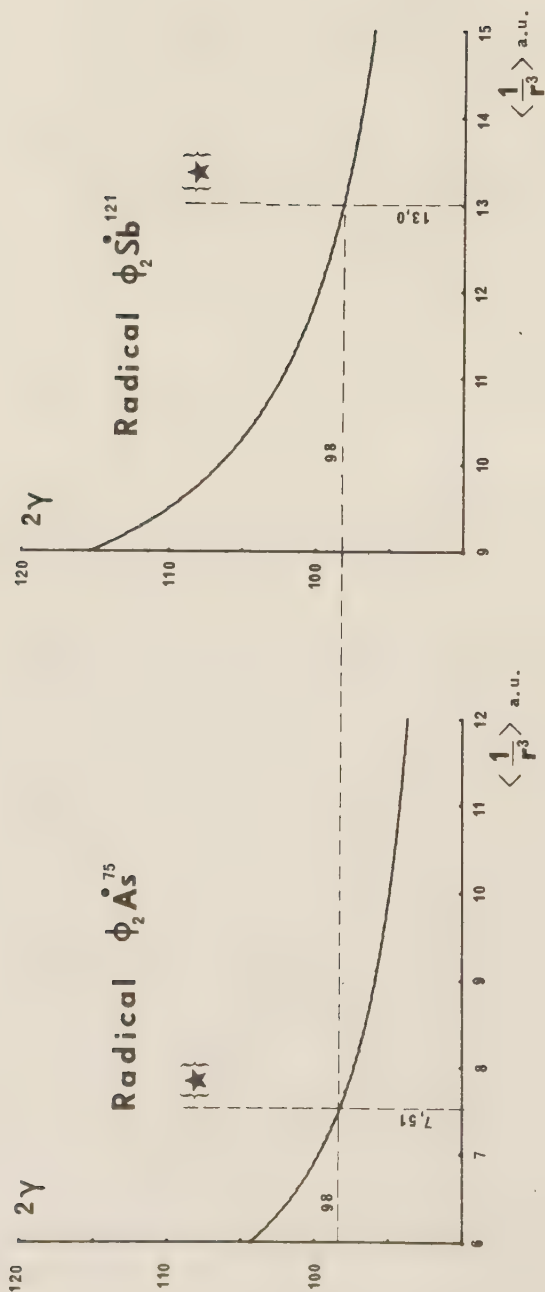
$$\text{Ph}_2\dot{\text{As}} \quad a \approx b = 0,92$$

et

$$\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}} \quad a = 0,99 \quad b = 0,94$$

Ces résultats n'ont rien de surprenants au vu de la faible différence d'électronégativité entre d'une part le carbone et l'arsenic ( $\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{As}} = 0,37$ ) et d'autre part, le carbone et l'antimoine ( $\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{Sb}} = 0,5$ ). En outre, de l'équation 1, on obtient pour les deux radicaux le même angle de liaison, soit  $2\gamma = 98^\circ$ .

Sur la figure (IV.2.18), nous avons représenté la variation de l'angle de liaison  $2\gamma$  en fonction du paramètre atomique  $\langle 1/r^3 \rangle$ . Bien que les constantes atomiques  $e^2 Qq_0$  et  $2B_0$  dépendent fortement de la valeur  $\langle 1/r^3 \rangle$ , nous constatons sur ces diagrammes que l'angle  $2\gamma$  varie relativement peu dans un intervalle de  $\pm 1$  u a autour des valeurs  $\langle 1/r^3 \rangle$  de Barnes et Smith ( $96^\circ < 2\gamma < 100^\circ$ ).



$\{\star\}$  Paramètres atomiques  $\langle 1/r^3 \rangle$  de Barnes et Smith.

figure (IV.2.8) : variation de l'angle de liaison  $2\gamma$  en fonction du paramètre atomique  $\langle 1/r^3 \rangle$ .

#### IV.3.2 ROLE DE LA NATURE DE A SUR LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU RADICAL $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$

Afin de pouvoir examiner l'évolution de la structure électronique des radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$  à l'intérieur du groupe V, nous avons fait figurer dans le tableau 9, avec nos résultats, les densités de spin relatives aux radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{N}}$  et  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ .

Tableau 9

|                              | $\text{C}_p^2 \%$ | $\text{C}_s^2 \%$ | réf. |
|------------------------------|-------------------|-------------------|------|
| $\text{Ph}_2\dot{\text{N}}$  | 30                | 1,6               | 53   |
| $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$  | 83                | 2,4               | 35   |
| $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$ | 92                | 1,1               | -    |
| $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$ | 99                | 0,2               | -    |

Une caractéristique commune à tous les radicaux de cette série est la très faible densité de spin s. Celle-ci étant vraisemblablement provoquée uniquement par un mécanisme de polarisation indirecte, elle ne peut donc pas être attribuée à un caractère s de l'orbitale contenant l'électron non apparié. Par conséquent, l'état fondamental de ces radicaux est du type  $\pi$  et ceci rejoint les conclusions obtenues par l'étude RPE des radicaux arylaminyles en solution /4/.

D'autre part, la brusque augmentation de la densité de spin dans l'orbitale  $p_{\pi}$  entre le radical azoté et ces homologues du groupe V paraît assez considérable.

Bien que le radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{N}}$  n'ait été observé qu'en solution /53/, la constante isotrope de l'azote permet d'évaluer à 30% la densité de spin dans l'orbitale  $2p_{\pi}$  de cet atome et les constantes de couplage avec les protons aromatiques ( $a_{\text{ortho}}=3,68$  G,  $a_{\text{meta}}=1,52$  G,  $a_{\text{para}}=4,28$  G) montrent que la densité de spin restante est largement délocalisée sur les noyaux benzéniques. Par contre, les autres radicaux du groupe V présentent une densité de spin  $p_{\pi}$  proche de 100% indiquant une délocalisation pratiquement négligeable de l'électron célibataire sur les cycles aromatiques. Cette différence de comportement entre l'azote et le phosphore a déjà été constatée notamment entre les radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{N}}=0$  et  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}=0$  /54/. Dans ce cas cependant, le caractère pyramidal du radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}=0$  défavorise le recouvrement  $p_{\pi}-p_{\pi}$  entre les orbitales du phosphore et du carbone. Une telle explication ne peut pas être invoquée ici, puisque l'électron est essentiellement localisé dans une orbitale  $p$  pure. Fullman, Mishra et Symons /32/ ont avancé l'hypothèse selon laquelle la conjugaison  $2p_{\pi}-np_{\pi}$  (avec  $n=3,4,5$ ) serait nettement moins efficace que le recouvrement  $2p_{\pi}-2p_{\pi}$  étant donné la grande disparité entre les énergies des orbitales  $p$  de couches principales différentes. Cette explication aurait l'avantage de rendre compte de l'augmentation de la densité de spin  $p_{\pi}$  lorsqu'on passe du phosphore à l'antimoine. Néanmoins, on l'a vu pour l'antimoine, les orbitales  $d$  sont probablement impliquées dans l'orbitale  $\pi$ . L'intervention d'une orbitale  $dxz_{\pi}$  devrait faciliter la délocalisation de l'électron non apparié sur les noyaux benzéniques.

En fait, il est probable que l'explication réside dans le faible angle de liaison ( $98^\circ$ ) déduit de l'interaction quadripolaire dans le cas de  $\text{Ph}_2\dot{\text{As}}$  et  $\text{Ph}_2\dot{\text{Sb}}$ . Cet angle interliaison est notablement plus petit que celui avancé pour  $\widehat{\text{H}\ddot{\text{N}}\text{H}} = 110^\circ$  dans  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  /55/. La décroissance de l'angle de liaison lorsqu'on descend dans la colonne V, semble d'autre part être parallèle pour les composés paramagnétiques  $\text{R}_2\dot{\text{A}}$  et diamagnétiques  $\text{H}_3\text{A}$  (tableau 10). Ceci est en accord avec une diminution de la répulsion entre les électrons des différentes liaisons.

Tableau 10

|                              | $2\gamma$   | réf. |                | $2\gamma$     | réf. |
|------------------------------|-------------|------|----------------|---------------|------|
| $\dot{\text{N}}\text{H}_2$   | $110^\circ$ | 55   | $\text{NH}_3$  | $107^\circ,3$ | 57   |
| $\dot{\text{P}}\text{H}_2$   | $92^\circ$  | 56   | $\text{PH}_3$  | $93^\circ,2$  | 57   |
| $\dot{\text{As}}\text{Ph}_2$ | $98^\circ$  | -    | $\text{AsH}_3$ | $91^\circ,5$  | 57   |
| $\dot{\text{Sb}}\text{Ph}_2$ | $98^\circ$  | -    | $\text{SbH}_3$ | $91^\circ,0$  | 57   |

Il y a donc tout lieu de penser que le radical  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$  est également fortement coudé. Dans ces conditions, un simple modèle moléculaire montre qu'avec un angle interliaison  $2\gamma = 98^\circ$ , les cycles benzéniques ne peuvent pas être coplanaires au fragment  $\widehat{\text{C}\ddot{\text{A}}\text{C}}$ , car alors l'interaction stérique deviendrait trop grande. Par conséquent, il doit exister un angle de torsion réduisant la possibilité de conjugaison entre l'orbitale 2p du carbone et l'orbitale p de l'atome central. Sur cette base, l'augmentation de la densité de spin dans l'orbitale  $p_\pi$  à partir du phosphore apparaît maintenant raisonnable.

### IV.3.3 ROLE DES LIGANDES

---

Dans le tableau 11, nous avons reporté les constantes de couplage hyperfines isotropes et anisotropes relevées dans la littérature pour différents radicaux phosphinyls. Les densités de spin correspondantes ont été déterminées à l'aide des paramètres atomiques  $A_{iso}$  et  $2B_0$  proposés dans ce travail. Nous mentionnons également les valeurs des deux combinaisons de signes relatives au radical  $(PhNH)_2\dot{P}$ .

A l'exception du radical  $(PhNH)_2\dot{P}$ , les variations de la densité de spin sur l'atome de phosphore en fonction du ligande sont faibles. Dans le cas des radicaux halogénés  $\dot{P}Cl_2$  et  $\dot{P}F_2$ , on constate une densité de spin légèrement supérieure à 100%. Ceci est probablement dû au caractère ionique de la liaison phosphore halogène qui induit une charge positive effective sur l'atome de phosphore. Les valeurs de  $\langle 1/r^3 \rangle$  évaluées pour l'atome neutre conduisent dans ce cas à surestimer le caractère p du phosphore.

Quelle que soit la combinaison de signe, les valeurs de  $C_p^2$  du radical  $(PhNH)_2\dot{P}$  restent toujours inférieures à celles des autres radicaux phosphinyls, ce qui implique une plus grande délocalisation de l'électron non apparié sur l'ensemble de la molécule.

Bien qu'on n'observe pas de structure hyperfine bien résolue avec les noyaux d'azote, on peut cependant essayer d'évaluer ce couplage en tenant compte des résultats concernant  $R_2-\dot{C}-NR'_2$  obtenus par Symons /59/. Si, comme cet auteur, on admet une valeur nulle pour  $A_{\perp}(N)$  ainsi qu'une compensation de la polarisation de spin de la liaison P-N par le couplage dipolaire indirect provenant du spin au niveau de l'atome de phosphore, alors les combinaisons I et II conduisent respectivement à  $A_{\parallel}(N) \approx 0,6mT$  et  $A_{\parallel}(N) \approx 0,5mT$ . Ceci est cohérent avec la largeur de raie

Tableau 11

| Radical                                    | a <sub>iso</sub> (MHz) | 2B (MHz) | C <sub>s</sub> % | C <sub>p</sub> % | Réf. |
|--------------------------------------------|------------------------|----------|------------------|------------------|------|
| $\dot{\text{P}}\text{H}_2$                 | 224                    | 546      | 2,2              | 90               | 32   |
| $\dot{\text{P}}(\text{CHMe}_2)_2$          | 270                    | 541      | 2,6              | 92               | 32   |
| $\dot{\text{P}}\text{Ph}_2$                | 252                    | 504      | 2,4              | 83               | 35   |
| $\dot{\text{P}}\text{Ph}_2$                | 220                    | 530      | 2,1              | 87               | 32   |
| $(\text{PhNH})_2\dot{\text{P}}\text{(I)}$  | 221                    | 353      | 2,1              | 58               | -    |
| $(\text{PhNH})_2\dot{\text{P}}\text{(II)}$ | 162                    | 412      | 1,5              | 68               | -    |
| $\dot{\text{P}}(\text{SEt})_2$             | 201                    | 486      | 1,9              | 80               | 32   |
| $\dot{\text{P}}(\text{SiPr})_2$            | 201                    | 486      | 1,9              | 80               | 32   |
| $\dot{\text{P}}\text{F}_2$                 | 237                    | 626      | 2,3              | 100              | 58   |
| $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$                | 215.7                  | 605      | 2,1              | 100              | 32   |

observée. En effet, celle-ci varie de 1mT à 2mT (mesure pic à pic) et indique une interaction hyperfine supplémentaire non résolue provenant d'un couplage probable avec les deux noyaux d'azote.

## V. RADICAUX FORTEMENT LOCALISES SUR UN ATOME DE PHOSPHORE

---

### V.1 INTRODUCTION

---

Au chapitre précédent, nous avons tenté pour une même série d'homologues de mettre en évidence, au sein du groupe V, les modifications de la structure électronique entraînées par la substitution de l'hétéroatome. Nous nous proposons maintenant d'étudier des radicaux de natures différentes en conservant le même hétéroatome. Dans cette optique, les radicaux localisés sur un atome de phosphore nous ont plus spécialement intéressés, car leur étude peut constituer un préalable à l'interprétation des dommages produits par les rayons ionisants sur les tissus biologiques. En effet, le phosphore est présent sous forme de nucléosides phosphorylés dans des macromolécules particulièrement sensibles à l'action des rayons x ou  $\gamma$  comme les acides nucléïques. D'autre part, puisque le phosphore  $^{31}\text{P}$  possède un unique isotope de spin 1/2, l'analyse des spectres lorsque plusieurs espèces radicalaires sont piégées simultanément en est facilitée.

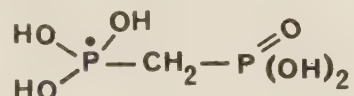
L'acide méthylène diphosphonique nous a semblé particulièrement indiqué. En effet, il possède les propriétés suivantes :

- 1) un intérêt biologique (il intervient dans la régulation de la cristallisation des tissus minéralisés/60/),
- 2) la structure cristalline est connue /61/,/62/, ceci permet de comparer les directions principales des tenseurs RPE avec les liaisons susceptibles d'être rompues dans la molécule parente,

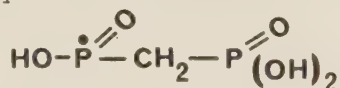
- 3) des liaisons par pont hydrogène, celles-ci laissent prévoir un comportement original lorsque le produit est irradié aux rayons ionisants.

L'irradiation d'un monocristal d'acide méthylène di-phosphonique permet en effet d'identifier une grande variété d'espèces paramagnétiques localisées sur un atome de phosphore /63/, soit :

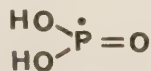
- I. des radicaux phosphoranyls formés par addition d'un atome d'hydrogène à la molécule neutre



- II. des radicaux tricoordonnés provenant d'une rupture homolytique d'une liaison P-O



- III. des radicaux tricoordonnés formés après scission d'une liaison P-C



En outre, la rupture d'une liaison P-C ou C-H conduit à la formation de radicaux dont l'électron non apparié est localisé sur un atome de carbone. Ces derniers seront traités en détail dans le chapitre suivant.

## V.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

### V.2.1 SYNTHESE, PREPARATION ET IRRADIATION DES MONOCRISTAUX

L'acide méthylène diphosphonique a été préparé par la méthode de CH.Roy /64/. Les monocristaux ont été élaborés par lente évaporation d'une solution saturée du composé dans l'isopropanol. L'acide diphosphonique deutéré  $\text{CH}_2(\text{P}(\text{O})(\text{OD})_2)_2$  a été obtenu par recristallisation dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  (99% OD).

Les cristaux ont été irradiés pendant 10 heures à température ordinaire, ils ont été étudiés par RPE soit directement, soit après chauffage à différentes températures. Des essais d'irradiation effectués à  $77^\circ\text{K}$  n'ont jamais permis d'obtenir les radicaux extérieurs (grand couplage hyperfin) en concentration suffisante (rayons x mous à faible pouvoir de pénétration (III.1.3b)).

La figure (V.2.1) représente un monocristal de  $\text{CH}_2(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$  avec le système d'axes auquel se réfèrent les tenseurs RPE. La deutération ne change pas la forme extérieure du monocristal.

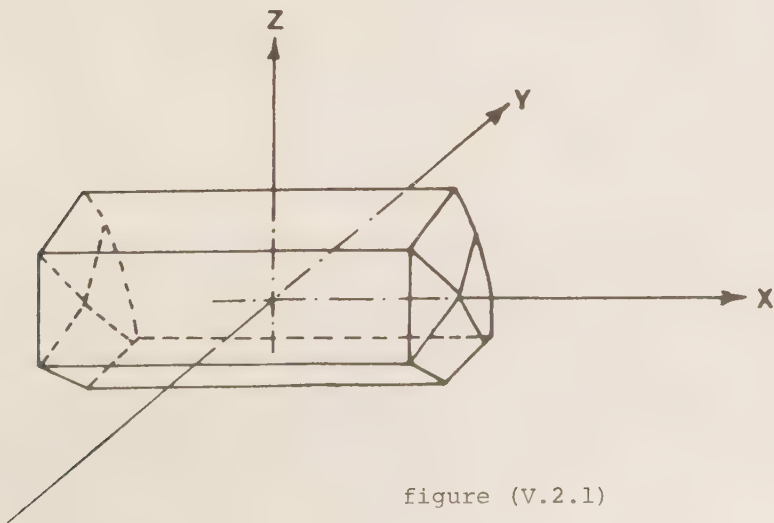


figure (V.2.1)

## V.2.2 RELATION ENTRE LE REPERE RPE ET LA MAILLE CRISTALLINE

L'acide méthylène diphosphonique cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/C$ ) avec quatre molécules par maille ( $a = 7,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,49 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,74 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103^\circ,69$ ).

Les axes  $x$  et  $y$  du référentiel fixé au cristal (figure (V.2.1)) coïncident respectivement avec les directions  $b$  et  $a$ ,  $b$  étant dirigé le long de l'axe de symétrie d'ordre deux. La figure (V.2.2a) montre la maille élémentaire avec ses éléments de symétrie et la figure (V.2.2b) représente une vue en perspective de la molécule d'acide méthylène diphosphonique à l'intérieur de cette maille.

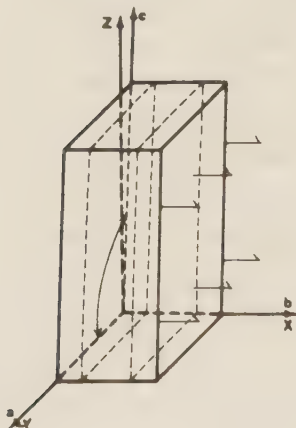


figure (V.2.2a)

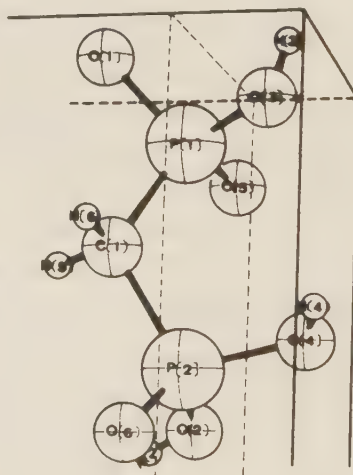


figure (V.2.2b)

La numérotation des atomes est la même que celle utilisée dans la référence /61/, les atomes d'oxygène portant des numéros impairs sont liés à l'atome de phosphore  $P_1$  et les oxygènes pairs à  $P_2$ . Les oxygènes liés par une double liaison sont notés  $O_5$  et  $O_6$ . Dans le tableau 1, nous donnons la liste des cosinus directeurs, exprimés dans le

repère RPE, relatifs aux différentes liaisons de la molécule

Tableau 1 : cosinus directeurs des vecteurs PO et PC (réf. /61/)

| Liaison                        | Cosinus directeurs |         |         |
|--------------------------------|--------------------|---------|---------|
|                                | x                  | y       | z       |
| P <sub>1</sub> -C              | $\pm 0,4456$       | 0,5101  | -0,7354 |
| P <sub>2</sub> -C              | $\pm 0,5055$       | -0,0991 | 0,8574  |
| P <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> | $\mp 0,6741$       | -0,0479 | 0,7372  |
| P <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> | $\pm 0,7223$       | 0,6209  | 0,3044  |
| P <sub>1</sub> -O <sub>5</sub> | $\pm 0,3379$       | -0,8963 | -0,2852 |
| P <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> | $\mp 0,0341$       | -0,8636 | -0,5033 |
| P <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> | $\pm 0,9724$       | 0,0794  | 0,2181  |
| P <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> | $\mp 0,3728$       | 0,7714  | -0,5054 |
| C-H <sub>5</sub>               | $\pm 0,8370$       | 0,4955  | 0,2325  |
| C-H <sub>6</sub>               | $\pm 0,3350$       | -0,9253 | -0,3305 |

### V. 2.3 COMPOSITION DES SPECTRES

Les espèces radicalaires piégées dans un monocristal d'acide méthylène diphosphonique deutéré sont essentiellement les mêmes que celles piégées dans la matrice non deutérée, mais leurs concentrations relatives sont sensiblement différentes. Cet effet isotopique est probablement dû à l'intervention des liaisons par pont hydro-

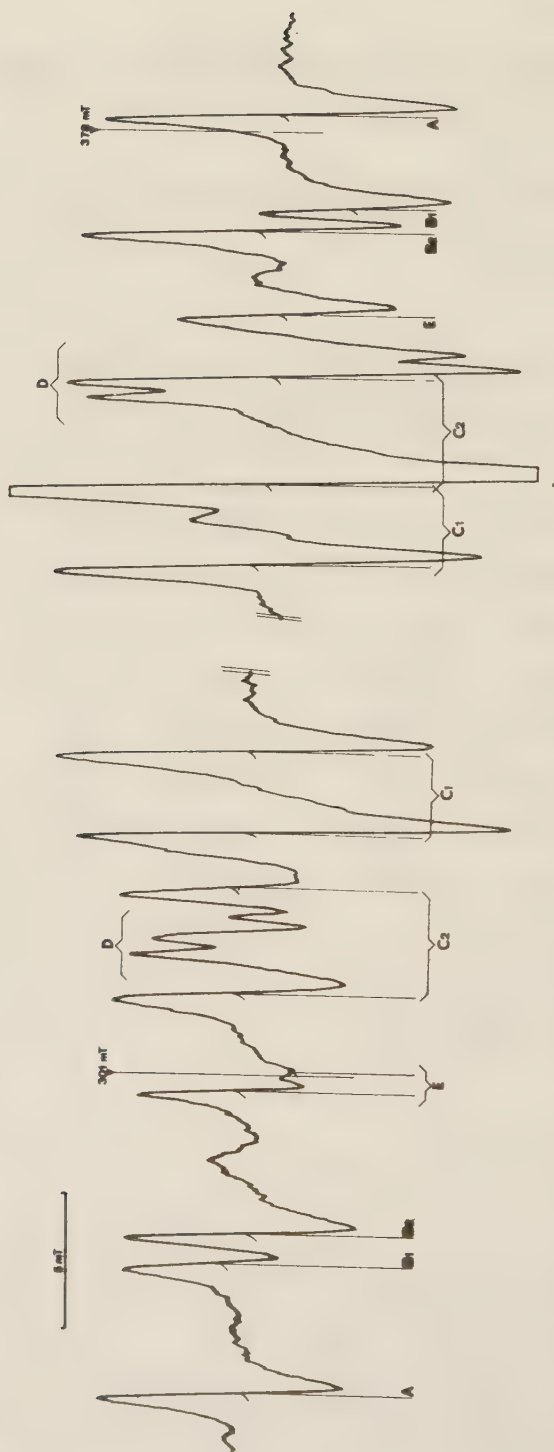


figure (V.2.3) : spectre RPE obtenu avec un monocristal d'acide méthylène diphosphonique irradié aux rayons x (la partie centrale a été omise)  $\text{H}_2\text{O}$  x.

gène dans la stabilisation des radicaux. Pratiquement, la détermination des paramètres RPE a été effectuée uniquement avec des monocristaux deutérés.

Le spectre obtenu avec un monocristal de  $\text{CH}_2(\text{P}(\text{O})(\text{OD})_2)_2$  est représenté sur la figure (V.2.3), la partie centrale correspondant aux radicaux localisés sur le carbone a été omise. L'étude préliminaire de l'évolution des signaux en fonction de l'orientation du champ magnétique, conjuguée à des recuits à différentes températures, permet de classer toutes les raies détectables en 5 groupes de radicaux nommés A, B, C, D et E sur la figure (V.2.3).

Les paragraphes suivants sont consacrés à la discussion séparée de chaque groupe de radicaux.

### V.3 RADICAUX A, B<sub>1</sub> ET B<sub>2</sub> : R<sub>4</sub>P<sup>•</sup>

#### V.3.1 STABILITE, PARAMETRES RPE

##### 1) Stabilité et rôle de la deutération

###### a) Acide diphosphonique non deutéré

Immédiatement après irradiation, le radical A est très intense alors que B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont à peine visibles. Après deux mois à la température ambiante, l'espèce A a fortement diminué d'intensité et par contre, B<sub>1</sub> a considérablement augmenté

###### b) Acide diphosphonique deutéré

Les spectres RPE d'un cristal fraîchement irradié, montrent que les radicaux A, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont créés en concentrations très voisines (voir figure V.2.3).

Le chauffage du cristal dans la cavité à 125°C, pour une orientation donnée, permet de mettre en évidence la différence de stabilité entre les espèces B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> (figure V.2.4). Le radical A disparaît presque immédiatement, l'intensité de B<sub>2</sub> décroît assez régulièrement, alors que B<sub>1</sub> augmente dans les premières 60 minutes, puis se stabilise.

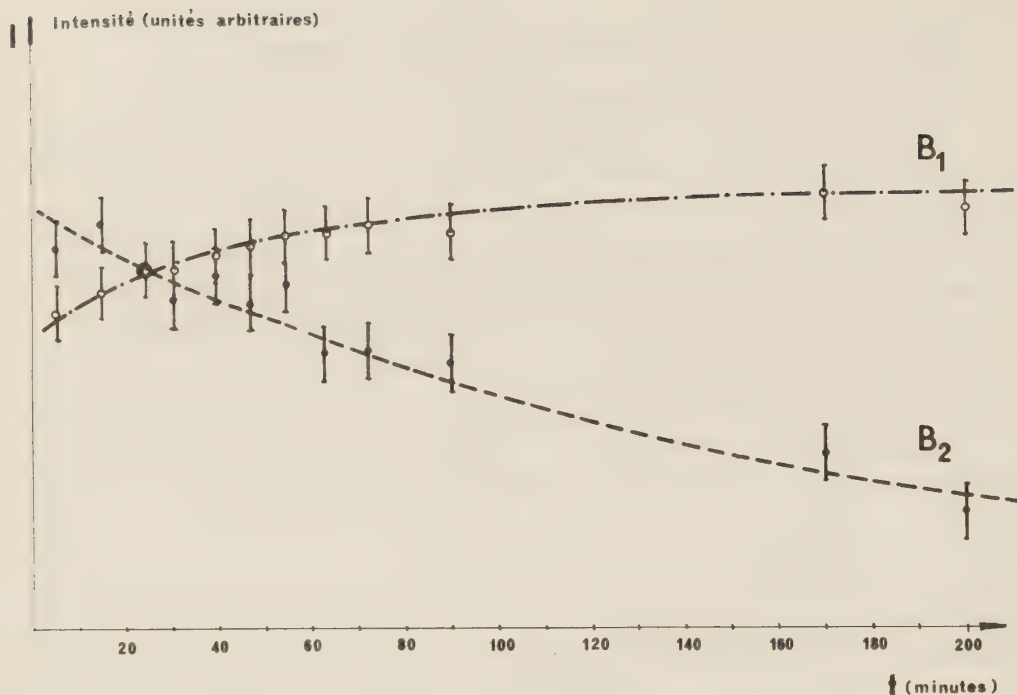


figure : (V.2.4)

## 2) Paramètres RPE

Tous ces radicaux sont piégés dans deux sites cristallins qui deviennent magnétiquement équivalents lorsque le champ magnétique parcourt le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre deux ( $x$ ). Une étude supplémentaire dans un repère quelconque, a montré que parmi les différentes possibilités d'apparier les courbes des deux sites dans les plans  $xoz$  et  $xoy$ , la combinaison conduisant à un tenseur hyperfin de symétrie axiale était la seule valide. Les paramètres hyperfins sont reportés dans le tableau 2. Les tenseurs étant presque axiaux, seule la composante parallèle est déterminée avec une précision suffisante et figure dans le tableau 2.

Tableau 2 : tenseur  $\underline{g}$  et tenseur hyperfin  $^{31}\text{P}$  pour les radicaux A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>

| Radical        | Valeurs Principales     | x                                                                                                         | y         | z          |
|----------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| A              | Tenseur hyperfin (MHz)  |                                                                                                           |           |            |
|                | A <sub>1</sub> = 2920   | ±0,68 (15)                                                                                                | 0,67 (77) | -0,27 (59) |
|                | A <sub>2</sub> = 2385   |                                                                                                           |           |            |
|                | A <sub>3</sub> = 2355   |                                                                                                           |           |            |
|                | Tenseur $\underline{g}$ | anisotropie trop faible pour pouvoir déterminer les directions principales avec suffisamment de précision |           |            |
|                | g <sub>1</sub> = 2,002  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>2</sub> = 2,000  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>3</sub> = 1,999  |                                                                                                           |           |            |
| B <sub>1</sub> | Tenseur hyperfin (MHz)  |                                                                                                           |           |            |
|                | A <sub>1</sub> = 2766   | ±0,53 (85)                                                                                                | 0,40 (48) | -0,73 (90) |
|                | A <sub>2</sub> = 2229   |                                                                                                           |           |            |
|                | a <sub>3</sub> = 2218   |                                                                                                           |           |            |
|                | Tenseur $\underline{g}$ | - idem radical A -                                                                                        |           |            |
|                | g <sub>1</sub> = 2,002  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>2</sub> = 2,000  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>3</sub> = 1,999  |                                                                                                           |           |            |
| B <sub>2</sub> | Tenseur hyperfin (MHz)  |                                                                                                           |           |            |
|                | A <sub>1</sub> = 2702   | ±0,52 (09)                                                                                                | 0,53 (88) | -0,66 (21) |
|                | A <sub>2</sub> = 2192   |                                                                                                           |           |            |
|                | A <sub>3</sub> = 2164   |                                                                                                           |           |            |
|                | Tenseur $\underline{g}$ |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>1</sub> = 1,997  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>2</sub> = 2,001  |                                                                                                           |           |            |
|                | g <sub>3</sub> = 2,003  |                                                                                                           |           |            |

### V.3.2 DISCUSSION

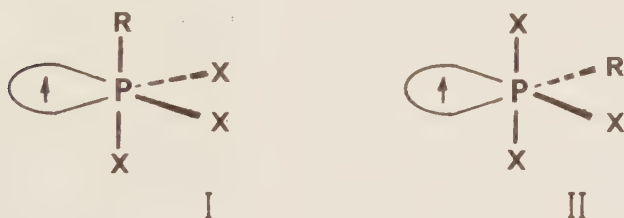
Etant donné que l'anisotropie des tenseurs hyperfins est relativement faible, on peut raisonnablement attribuer le signe positif à leurs trois composantes. Ceci conduit aux constantes de couplage isotropes et anisotropes figurant dans le tableau 3. En se référant aux valeurs de  $A_{iso}$  et  $2B_O(^{31}P)$  mentionnées au chapitre précédent, et respectivement relatives au couplage hyperfin correspondant à un électron 3s et 3p du phosphore atomique, nous avons déterminé les caractères  $Cs^2$  et  $Cp^2$  et le rapport d'hybridation  $\lambda^2 = Cp^2/Cs^2$ . Ces valeurs, ainsi que celles relatives au radical  $(HO)_3\dot{P}CH_2CH_2P(O)(OH)_2$  /65/ piégé lors de l'irradiation d'un monocristal d'acide éthylène diphosphonique sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3

| Radical          | $a_{iso}$ | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ | $Cs^2$ | $Cp^2$ | $\lambda^2$ |
|------------------|-----------|----------|----------|----------|--------|--------|-------------|
| A                | 2553      | 366      | -168     | -198     | 25     | 60     | 2,4         |
| B <sub>1</sub>   | 2404      | 361      | -175     | -186     | 23     | 59     | 2,5         |
| B <sub>2</sub>   | 2353      | 350      | -161     | -189     | 23     | 57     | 2,5         |
| $\dot{P}(OH)_3R$ | 2285      | 370      | -171     | -199     | 22     | 61     | 2,7         |
| réf./65/         |           |          |          |          |        |        |             |

Le tableau ci-dessus montre clairement que les quatre radicaux en question ont une structure très semblable. En se basant sur les arguments développés par Whelan /65/, nous avons identifié les radicaux A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> comme étant des radicaux phosphoranyls de structure  $(OH)_3\dot{P}CH_2P(O)(OH)_2$  formés par addition d'un atome d'hydrogène à la molécule parente.

Il reste maintenant à interpréter les légères différences entre les tenseurs hyperfins de ces trois espèces. L'explication triviale consiste à admettre que ces radicaux sont piégés dans des environnements cristallins différents. Cependant, il est parfaitement possible que ces radicaux se distinguent de manière plus fondamentale. Les radicaux phosphoranyls sont généralement représentés par une bipyramide trigonale formée d'orbitales hybrides  $sp^2$  ou  $sp^3d^2$ . En fait, le radical  $R-\dot{P}X_3$  peut exister avec le groupe R soit en position axiale I, soit en position équatoriale II

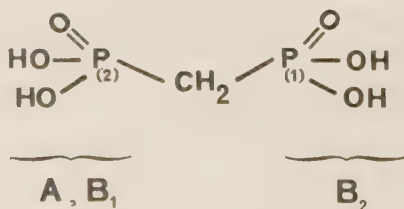


Selon les critères énoncés par Griller et Roberts /66/ dans leur étude des radicaux phosphoranyls en solution, le groupe méthylène devrait sans aucun doute occuper la position équatoriale. Néanmoins, il n'est pas improbable que les deux conformations puissent être piégées à l'intérieur de la matrice cristalline. Puisque le processus de formation de ces radicaux consiste en une simple addition d'un atome d'hydrogène, il ne doit provoquer qu'une faible perturbation du réseau cristallin. En conséquence, on peut espérer que les axes principaux des tenseurs hyperfins soient reliés de manière significative à la structure cristalline. Dans le tableau 4, nous donnons les angles entre les directions des composantes parallèles des différents tenseurs hyperfins et les deux liaisons P-C de la molécule d'acide méthylène diphosphonique.

Tableau 4

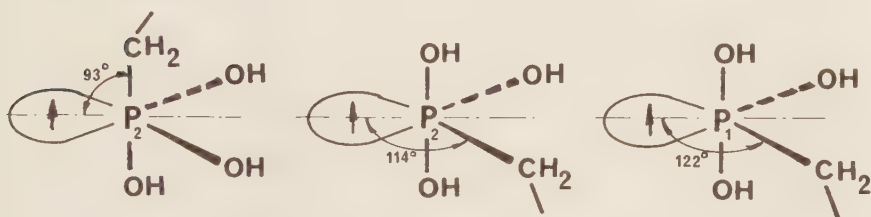
| Angle                  | Combinaison<br>(+x) (+x)   | Combinaison<br>(-x) (-x)   |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $(P_1C, A_{  } (A))$   | $33^\circ$ ou $147^\circ$  | $76^\circ$ ou $103^\circ$  |
| $(P_2C, A_{  } (A))$   | $86^\circ$ ou $93^\circ*$  | $129^\circ$ ou $51^\circ$  |
| $(P_1C, A_{  } (B_1))$ | $8^\circ$ ou $172^\circ$   | $59^\circ$ ou $121^\circ$  |
| $(P_2C, A_{  } (B_1))$ | $114^\circ*$ ou $66^\circ$ | $161^\circ$ ou $19^\circ$  |
| $P_1C, A_{  } (B_2)$   | $6^\circ$ ou $174^\circ$   | $58^\circ$ ou $122^\circ*$ |
| $P_2C, A_{  } (B_2)$   | $111^\circ$ ou $69^\circ$  | $152^\circ$ ou $28^\circ$  |

Cette analyse est compliquée par le fait qu'il existe d'une part, deux sites cristallins reliés par l'axe de symétrie et d'autre part, deux liaisons P-C inéquivalentes. En outre, pour les deux possibilités I et II, le groupe acide phosphonique peut subir trois déformations différentes correspondant aux trois OH susceptibles de prendre la même conformation que le groupe méthylène. Ceci conduit à des radicaux phosphoranyls dont les axes principaux des tenseurs hyperfins sont différents. Devant l'abondance de possibilités, toute interprétation catégorique peut paraître arbitraire. Nous nous proposons simplement de montrer que nos résultats sont en parfait accord avec la description suivante :



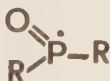
A et  $B_1$  proviennent de l'addition d'un atome d'hydrogène au même groupe phosphonique. Par contre, les protons méthyléniques sont respectivement en position axiale et équatoriale. De même,  $B_2$  est probablement formé à partir de l'autre partie de la molécule avec le groupe méthylène en position équatoriale, alors que le radical analogue à A n'est pas observé.

Dans le tableau 4, l'ensemble des valeurs marquées d'un astérisque (\*) correspond assez bien à cette situation:



Cette hypothèse est d'autant plus séduisante qu'elle permet d'expliquer la diminution de la constante de couplage isotrope entre les radicaux A et  $B_1$ .

#### V.4 RADICAUX $C_1$ , $C_2$ ET D :



##### V.4.1 DESCRIPTION DES SPECTRES ET STABILITE

###### a) Description des spectres

Outre le grand couplage principal avec un atome de phosphore, ces trois espèces radicalaires possèdent une structure hyperfine supplémentaire. Ainsi, dans le cas de  $C_1$  et  $C_2$ , cette structure se résume à un doublet provenant probablement d'un couplage avec un noyau de spin  $1/2$ , alors que D se comporte comme un multiplet complexe dont le nombre de raies est très dépendant de l'orientation. Les figures (V.2.5a) et (V.2.5b) montrent

la partie correspondant au champ fort du spectre du radical D dans deux orientations différentes.

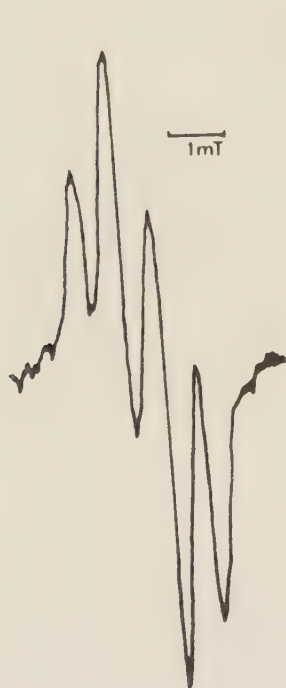


figure (V.2.5a)

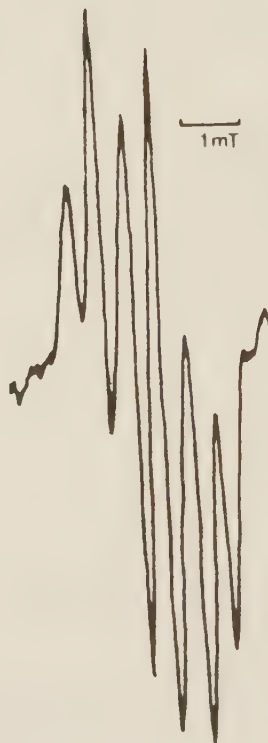


figure (V.2.5b)

#### b) Stabilité

Les signaux relatifs au radical  $C_1$  sont très intenses sur les spectres du produit deutéré et non deutéré. Le radical  $C_2$  est pratiquement invisible avec le cristal non

deutéié et son intensité est nettement plus faible que celle du radical  $C_1$  sur les spectres du matériel deutéré. Le radical  $C_1$  est stable lorsque le cristal est chauffé à  $125^\circ$  alors que  $C_2$  disparaît. Le radical D est créé dans la matrice deutérée et non deutérée et puisque  $C_2$  le recouvre parfois, il apparaît plus distinctement après chauffage.

## 2) Paramètres RPE

Comme dans le cas précédent, l'étude angulaire effectuée dans un autre référentiel à permis de choisir la solution axiale pour les tenseurs hyperfins du couplage principal. Nous avons résumé dans le tableau 5, les valeurs principales de ces tenseurs hyperfins et les cosinus directeurs des composantes parallèles. La complexité des spectres est telle que le détail de l'évolution angulaire du couplage avec les autres noyaux ne peut être suivi que pour le radical  $C_1$ . Le tenseur hyperfin relatif au doublet du radical  $C_1$  figure également dans le tableau 5. En outre, les valeurs principales du tenseur spectroscopique  $\underline{g}$  ne peuvent être déterminées avec suffisamment de précision que dans le cas du radical  $C_1$ .

Tableau 5 : tenseurs hyperfins des radicaux  $C_1, C_2, D$

| Radical | Valeurs<br>principales             | Cosinus directeurs                                                               |            |             |
|---------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|
|         |                                    | x                                                                                | y          | z           |
| $C_1$   | Tenseur hyper-<br>fin (MHz)        |                                                                                  |            |             |
|         | $A_1 = 1991$                       | $\pm 0,67(51)$                                                                   | $0,39(40)$ | $-0,62(36)$ |
|         | $A_2 = 1422$                       |                                                                                  |            |             |
|         | $A_3 = 1411$                       |                                                                                  |            |             |
|         | Couplage avec un noyau de spin 1/2 |                                                                                  |            |             |
|         | $A_1 = 75$                         | $\pm 0,57(28)$                                                                   | $0,59(64)$ | $0,56(23)$  |
|         | $A_2 = 101$                        |                                                                                  |            |             |
|         | $A_3 = 98$                         |                                                                                  |            |             |
|         | Tenseur $g$                        |                                                                                  |            |             |
|         | $g_1 = 2,003$                      | Anisotropie trop faible pour<br>pouvoir déterminer les directions<br>principales |            |             |
| $C_2$   | $g_2 = 2,002$                      |                                                                                  |            |             |
|         | $g_3 = 2,001$                      |                                                                                  |            |             |
|         | Tenseur hyper-<br>fin (MHz)        |                                                                                  |            |             |
|         | $A_1 = 2259$                       | $\pm 0,69(14)$                                                                   | $0,39(43)$ | $-0,60(53)$ |
|         | $A_2 = 1708$                       |                                                                                  |            |             |
|         | $A_3 = 1680$                       |                                                                                  |            |             |
| D       | Tenseur hyper-<br>fin (MHz)        |                                                                                  |            |             |
|         | $A_1 = 2069$                       | $\pm 0,71(15)$                                                                   | $0,69(17)$ | $0,12(35)$  |
|         | $A_2 = 1473$                       |                                                                                  |            |             |
|         | $A_3 = 1453$                       |                                                                                  |            |             |

## V.4.2 DISCUSSION

Dans le tableau 6, nous donnons, pour chaque radical, la décomposition en constantes de couplage isotropes et anisotropes et la densité de spin  $s$  et  $p$  au niveau de l'atome de phosphore. Ces constantes ont été obtenues en supposant, comme au paragraphe précédent, les trois valeurs principales positives. Nous mentionnons également dans ce tableau les valeurs relatives au radical  $\text{Ph}\dot{\text{P}}(\text{O})\text{OH}$  /67/.

Tableau 6

| Radical                                                  | $a_{\text{iso}}$ | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ | $\text{Cp}^2\%$ | $\text{Cs}^2\%$ | $^2$ |
|----------------------------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|------|
| $\text{C}_1$                                             | 1607             | 381      | -185     | -196     | 63              | 15              | 4,2  |
| $\text{C}_2$                                             | 1882             | 375      | -174     | -201     | 62              | 18              | 3,4  |
| D                                                        | 1666             | 403      | -193     | -210     | 66              | 16              | 4,1  |
| $\text{Ph}\dot{\text{P}}(\text{O})\text{OH}$<br>réf./67/ | 1512             | 356      | -179     | -179     | 59              | 14              | 4,2  |

La similitude existant entre tous ces paramètres permet d'attribuer aux espèces radicalaires  $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{D}$  une structure du type  $(\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2\dot{\text{P}}(\text{O})(\text{OH})$ .

Puisque le doublet correspondant à un couplage avec un noyau de spin  $1/2$  dans le cas des radicaux  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  persiste lorsque l'acide diphosphonique est deutéré, il ne provient pas d'un hydrogène des groupes OH. Les autres noyaux susceptibles d'intervenir sont d'une part, les hydrogènes du

groupe méthylène et d'autre part, le phosphore en position  $\beta$ . Pour un groupe méthyl adjacent à un radical carboné, la constante de couplage isotrope des hydrogènes est donnée par la relation de Heller-McConnell /68/:

$$a_H = \rho_\alpha (B_1 \cos^2 \theta) \quad B_1 = 5 \text{ mT}$$

avec  $\theta$  = angle entre la direction de l'orbitale 2p du carbone et la liaison C-H et  $\rho_\alpha$  la densité de spin dans l'orbitale 2  $p_\pi$ . Les données cristallographiques permettent de calculer les angles entre les deux liaisons C-H méthyléniques et la direction du couplage hyperfin maximum du phosphore (elle définit la direction de l'orbitale 3 $p_z$ ) dans le cas du radical  $C_1$  (voir tableau 7).

Tableau 7

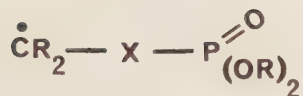
| Angle                | $\cos^2 \theta$<br>(+x) (+x) | $\cos^2 \theta$<br>(+x) (-x) |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| $A_{  } (C_1), CH_5$ | 0,37(*)                      | 0,26                         |
| $A_{  } (C_1), CH_6$ | 0,00                         | 0,14                         |

Si nous admettons que l'hyperconjugaison avec un atome de phosphore est aussi efficace qu'avec un atome de carbone, la relation de McConnell conduit avec l'hypothèse la plus favorable (\*) à une constante de couplage isotrope égale à :

$$a^H = 0,63(5.0,37) = 1,1 \text{ mT}$$

Ceci montre que l'origine du doublet ( $a=3$  à  $4$  mT) observé dans le cas des radicaux  $C_1$  et  $C_2$  est probablement l'atome de phosphore en position  $\beta$ . Dans les radicaux

du type :



la constante de couplage du phosphore est de 6,5mT en solution /69/ et de 3 mT dans un monocristal /70/.

Par contre, la structure hyperfine additionnelle que l'on observe sur les spectres pour le radical D provient vraisemblablement des protons méthyléniques. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons tenté de préparer le composé totalement deutéré par échange en milieu basique des protons méthyléniques de l'ester (les hydrogènes dans l'acide libre ne sont pas acides). Malheureusement, la compétition entre l'échange et l'hydrolyse conduit toujours à un composé partiellement deutéré, et le spectre RPE qui en résulte est trop complexe pour donner des conclusions sans ambiguïté. Cependant, on observe au maximum six raies dans le motif du radical D (figure IV.4.1), ceci est compatible avec le doublet de triplets auquel on s'attend si les deux protons et le phosphore couplent. La constante de couplage des protons serait alors environ égale à 0,7 mT et celle du phosphore à 2 mT.

L'assignement de la structure  $(\text{HO})(\text{O})\dot{\text{P}}\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  à tous ces radicaux apparaît cohérent, les différences entre  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ , D provenant probablement de l'inéquivalence cristallographique des deux atomes de phosphore et des groupes OH dans la molécule parente. Le fait que les protons méthyléniques couplent dans le radical D peut être simplement une question d'orientation du centre radicalaire par rapport à ces protons. Certes, la comparaison des directions principales du couplage hyperfin avec les directions des liaisons (structure cristalline) est tout à fait compatible avec les identifications précédentes. Néanmoins, il faut remarquer que le nombre de liaisons dans la maille est si grand que cela ne peut

pas apparaître comme une confirmation sans appel de notre interprétation.

Dans certaines orientations, on observe pour le radical  $C_1$  des raies satellites de faible intensité. La partie à haut champ d'un spectre correspondant à cette situation est représentée sur la figure (V.2.6).

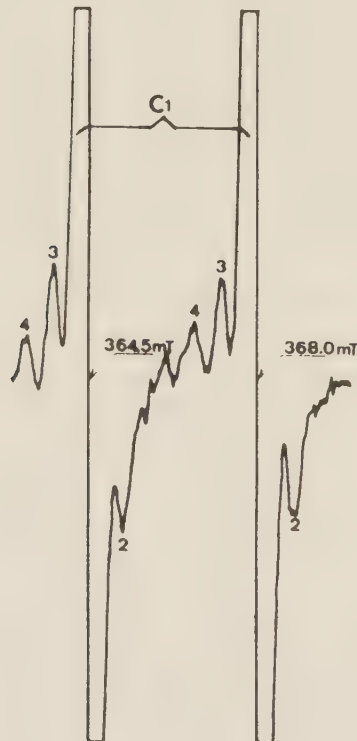
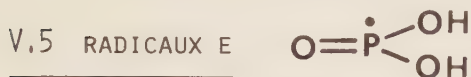


figure (V.2.6)

Les écarts  $\Delta$  entre ces satellites sont plus grands à haut champ qu'à bas champ

$$\begin{aligned}
 \text{à } 3680 \text{ gauss} \quad \Delta_{43} &= 16,2 \pm 2 \text{ MHz} \\
 \Delta_{23} &= 32,7 \pm 2 \text{ MHz} \\
 g_N \beta_N H &= 15,7 \text{ MHz}
 \end{aligned}$$

Ceci permet de penser que ces satellites sont des transitions interdites ("spin-flip transitions") relatives à un très faible couplage avec deux protons. Des transitions semblables ont été observées pour le radical piégé dans la triméthylphosphite irradiée/71/. Il est plausible d'identifier ces protons avec les deux hydrogènes méthyléniques qui ne sont pas visibles directement sur le spectre de  $C_1$ .



#### V.5.1 STABILITE, PARAMETRES RPE

Ce sont généralement les signaux les plus intenses sur les spectres de l'acide diphosphonique non-deutééré. Ces signaux sont nettement plus faibles avec le produit deutéré. Pour l'espèce normale une structure supplémentaire est présente et dans certaines orientations, celle-ci donne lieu à un triplet.



Cependant, cette structure n'est pas apparente sur les spectres du composé deutéré. Les signaux E sont toujours accompagnés par des raies  $E_1$  beaucoup moins intenses.

Les spectres relatifs à ces espèces radicalaires sont illustrés sur la figure (V.2.7) et les paramètres RPE sont reportés dans le tableau 8.

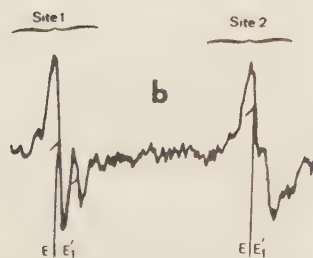


figure (V.2.7) :

partie à bas champ d'un spectre RPE du radical E ( $H_o$  oy)

a) monocristal non deutéré

b) monocristal deutéré

Tableau 8

| Radical | Valeurs principales                 | x              | Cosinus directeurs<br>y z |             |  |
|---------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|-------------|--|
| E       | Tenseur hyperfin (MHz)              |                |                           |             |  |
|         | $A_1 = 2436$                        | $\pm 0,62(15)$ | $0,54(93)$                | $-0,55(85)$ |  |
|         | $A_2 = 1949$                        |                |                           |             |  |
|         | $A_3 = 1943$                        |                |                           |             |  |
|         | Tenseur $g$                         |                |                           |             |  |
|         | $g_1 = 2,001$<br>$g_2 = g_3 = 2,00$ |                |                           |             |  |
| $E_1$   | Tenseur hyperfin (MHz)              |                |                           |             |  |
|         | $A_1 = 2374$                        | $\pm 0,56(37)$ | $0,59(41)$                | $0,57(39)$  |  |
|         | $A_2 = 943$                         |                |                           |             |  |
|         | $A_3 = 1895$                        |                |                           |             |  |
|         | $g \text{ isotrope} \approx 2,000$  |                |                           |             |  |
|         |                                     |                |                           |             |  |

#### V.5.2 DISCUSSION

L'absence de couplage dans le matériel deutéré montre que le radical contient probablement deux groupes hydroxyls. Cette constatation et les données des tableaux 8 et 9 suggèrent pour les radicaux E la structure  $\text{OP}(\text{OH})_2$ . La comparaison avec les paramètres relatifs au radical  $\text{PO}_3^{-2}$  /72/, également reportés dans le tableau 9, montre que ces deux radicaux ont des tenseurs hyperfins très semblables. Le petit couplage assigné aux protons des groupes hydroxyls (0,5 mT) est cependant nettement plus faible que celui observé /67/ pour le radical  $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})$  (1,5mT).

Tableau 9

| Radical     | $a_{iso}$ | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ | $Cp^2\%$ | $Cs^2\%$ | $\lambda^2$ |
|-------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| E           | 2111      | 325      | -160     | -165     | 54       | 20       | 2,7         |
| $E_1$       | 2072      | 308      | -132     | -176     | 51       | 20       | 2,5         |
| $PO_3^{-2}$ | 2002      | 314      | -157     | -157     | 52       | 20       | 2,6         |

Remarques Générales

Pour une même molécule contenant un hétéroatome, il est possible de détecter une grande variété de radicaux localisés sur cet hétéroatome. La méthode utilisée est suffisamment sensible pour mettre en évidence les différentes structures radicalaires. D'autre part, il semble probable que les liaisons par pont hydrogène soient en partie responsables de la stabilisation d'espèces aussi nombreuses.

## VI. RADICAUX CENTRES SUR UN CARBONE EN $\alpha$ D'UN ATOME DE PHOSPHORE

---

### VI.1 INTRODUCTION

---

Après avoir examiné des radicaux essentiellement localisés sur un hétéroatome, nous nous sommes proposé d'évaluer l'effet d'un atome de phosphore sur un électron occupant à priori une orbitale  $2p_{\pi}$  pure d'un carbone en  $\alpha$  de l'hétéroatome. Une étude précédente du radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  /73/ a montré que le groupe phosphonium ne semblait pas provoquer de délocalisation sensible de l'électron non apparié vers le phosphore. Nous avons donc décidé d'étendre cette étude au radical marqué avec un carbone  $^{13}\text{C}$ , soit  $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  /74/.

En outre, afin de mettre en évidence le rôle des substituants de l'atome de phosphore, nous avons étudié le radical  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$  /75/. Celui-ci est créé lors de l'irradiation de l'acide méthylène diphosphonique simultanément avec les radicaux reportés au chapitre précédent.

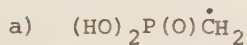
Remarquons que l'un des intérêts fondamentaux d'une telle analyse est de permettre l'étude du mouvement de rotation du groupe méthylène autour de la liaison P-C.

## VI.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

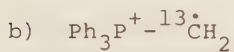
---

### VI.2.1 PREPARATION ET IRRADIATION DES MONOCRISTAUX

---



Ce radical est un des fragments observés lors de l'irradiation de l'acide méthylène diphosphonique et les détails des conditions expérimentales sont reportés au chapitre V. En outre, la variation angulaire des signaux à 77°K a été enregistrée sur le spectromètre Beckmann ES1 équipé du dispositif du paragraphe III.1.5b.



Le composé  $(\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^{13}\text{H}_3)\text{Cl}^-$  est obtenu à partir du iodure de triphénylméthyl- $\text{C}^{13}$ phosphonium Merck (abondance isotopique en  $\text{C}^{13}$  90%) par échange de l'anion sur une résine Dowex. Les monocristaux ont été formés par lente évaporation d'une solution aqueuse du produit marqué  $\text{C}^{13}$ . Une irradiation d'une heure à température ambiante (alimentation 40 KV) produit une concentration adéquate de radicaux. L'étude angulaire a été effectuée sur le spectromètre Varian E9 avec d'une part, le goniomètre à deux axes à température ambiante et d'autre part, le montage décrit au paragraphe III.1.5b à 77°K. Sur la figure (VI.2.1), nous donnons une représentation d'un monocristal de  $(\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}^{13}\text{H}_3)\text{Cl}^-$  en précisant le repère utilisé dans l'étude RPE

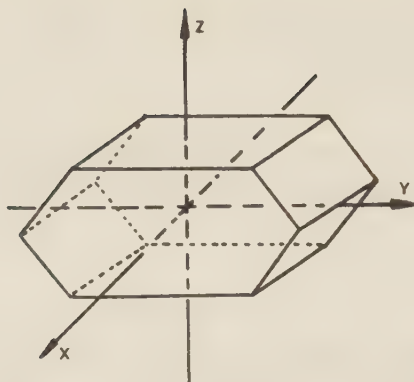


figure (VI.2.1)  
Monocristal de chlorure  
de triphényl-phosphonium

### VI.3 SPECTRES RPE ET TENSEURS HYPERFINS

---

#### VI.3.1 RADICAL $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ PIEGE DANS UN MONOCRISTAL DE $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

---

##### VI.3.1.1 Description des spectres (partie centrale)

---

###### 1) à température ambiante

Le motif central d'un spectre obtenu lorsque le champ statique est dans le plan de symétrie ( $\text{Ho} \parallel \text{ox}$ ) est représenté sur la figure (VI.2.2). On remarque la présence de deux espèces radicalaires d'intensités très différentes marquées A et B sur le spectre. Les signaux A se comportent comme deux triplets dont les composantes ont des intensités relatives 1.2.1. Ceci montre clairement que l'électron célibataire du radical en question couple avec trois noyaux de spin  $I = 1/2$  dont deux sont équivalents. A cause de la faible anisotropie du plus grand des trois couplages hyperfins, les raies d'intensité 2 ne sont jamais dédoublées par la présence de deux sites cristallins.

Pour un grand nombre d'orientations, les signaux de très faibles intensités B sont masqués par le radical A. Ils semblent cependant se comporter également comme un doublet de triplets. Les paramètres hyperfins de cette espèce radicalaire seront brièvement discutés dans une note à la fin de ce chapitre.

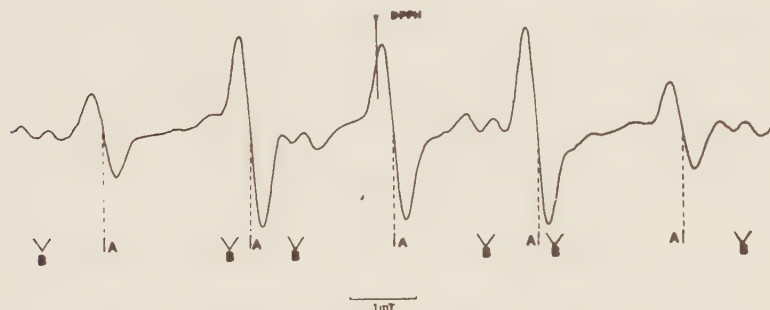


figure (VI.2.2)

## 2) à température de l'azote liquide

Le spectre de la figure (VI.2.3) correspond à la même orientation que celui de la figure (VI.2.2). On constate immédiatement que la structure triplet du radical A a disparu. Les deux noyaux équivalents à température ordinaire retrouvent ici leur individualité.

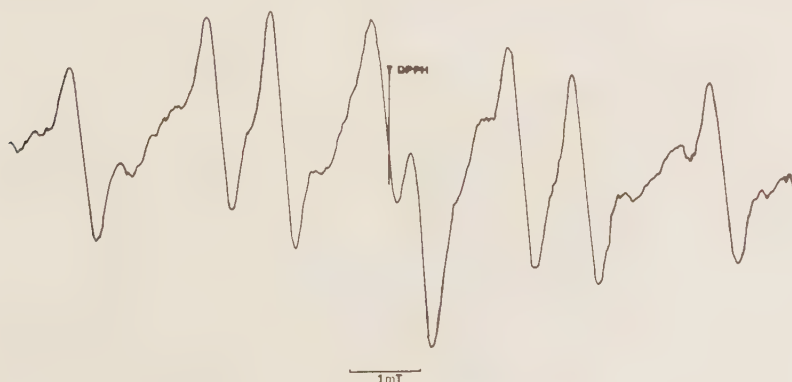


figure (VI.2.3)

### VI.3.1.2 Tenseurs hyperfins du radical A

---

Remarque :

Tous les radicaux traités dans ce chapitre montrent une interaction hyperfine relativement faible. Dans ces conditions, une analyse des spectres au premier ordre est suffisante.

Les paramètres hyperfins déterminés à température ordinaire sont reportés dans le tableau 1. Bien que l'anisotropie du couplage hyperfin des noyaux équivalents soit assez marquée, la structure triplet persiste pour toutes les orientations du champ statique. Ceci conduit à considérer les deux hypothèses suivantes :

- 1) l'électron non apparié est situé au centre de symétrie des deux noyaux équivalents
- 2) les deux noyaux échangent rapidement leur position.

Cependant, l'inéquivalence de ces deux noyaux à 77°K prouve que seule la seconde hypothèse est plausible. Nous reportons dans le tableau 2 les tenseurs hyperfins obtenus à 77°K. La grandeur des constantes de couplage hyperfin des deux noyaux subissant l'échange permet d'attribuer au radical A la structure  $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Le processus d'échange étant, en fait, une rotation rapide du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  autour de la liaison P-C comparable à celle observée pour le radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  /73/.

Tableau 1 : valeurs principales et cosinus directeurs  
des tenseurs hyperfins du radical  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$   
à température ambiante.

| Couplage             | Valeurs principales (MHz) | x                 | y           | z           |
|----------------------|---------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| avec $^1\text{H}$    | $A_x = 45,6$              | $\bar{+}0,41(77)$ | $0,76(09)$  | $0,49(65)$  |
|                      | $A_y = 76,3$              | $\pm 0,57(51)$    | $-0,20(16)$ | $0,79(28)$  |
|                      | $A_z = 57,1$              | $\pm 0,70(34)$    | $0,61(68)$  | $-0,35(34)$ |
| avec $^{31}\text{P}$ | $A_x = 108,6$             | $\bar{+}0,46(35)$ | $0,77(21)$  | $0,43(48)$  |
|                      | $A_y = 124,3$             | $\pm 0,53(29)$    | $-0,14(91)$ | $0,83(29)$  |
|                      | $A_z = 116,1$             | $\pm 0,70(79)$    | $0,61(78)$  | $-0,34(23)$ |
| tenseur g            | $g_x = 2,0024$            |                   |             |             |
|                      | $g_y = 2,0029$            | $\pm 0,58(63)$    | $-0,14(09)$ | $0,79(77)$  |
|                      | $g_z = 2,0022$            |                   |             |             |

Tableau 2 : valeurs et directions principales des protons à  $77^\circ\text{K}$

| Couplage             | Valeurs principales (MHz) | x              | y           | z           |
|----------------------|---------------------------|----------------|-------------|-------------|
| avec $^1\text{H}(1)$ | $A_A = 28,2$              | $\pm 0,67(48)$ | $-0,73(79)$ | $0,01(31)$  |
|                      | $A_B = 94,9$              | $\pm 0,24(85)$ | $0,24(39)$  | $0,93(74)$  |
|                      | $A_C = 59,1$              | $\pm 0,69(49)$ | $0,62(93)$  | $-0,34(79)$ |
| avec $^1\text{H}(2)$ | $A_A = 26,4$              | $\pm 0,07(66)$ | $-0,57(15)$ | $-0,81(70)$ |
|                      | $A_B = 94,8$              | $\pm 0,69(16)$ | $0,55(97)$  | $-0,45(64)$ |
|                      | $A_C = 57,8$              | $\pm 0,71(81)$ | $0,60(08)$  | $-0,35(24)$ |

# VI.3.2 RADICAL $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ PIEGE DANS UN MONOCRISTAL $(\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\text{CH}_3)\text{Cl}^-$

## VI.3.2.1 Description des spectres

Les spectres obtenus avec un monocristal de chlorure de triphénylméthyl- $\text{C}^{13}$ -phosphonium correspondent parfaitement à ceux auxquels on s'attend en additionnant un noyau de spin 1/2 supplémentaire ( $^{13}\text{C}$ ) au radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . C'est-à-dire, à température ordinaire et dans le plan de symétrie, essentiellement deux doublets de triplets. La figure (VI.2.4) représente un spectre enregistré à température ambiante dans la situation particulière suivante :

$A(^{13}\text{C}) = A(^{31}\text{P}) = 2A(^1\text{H}_1) = 2A(^1\text{H}_2)$  conduisant au rapport d'intensité : 1,2,3,4,3,2,1

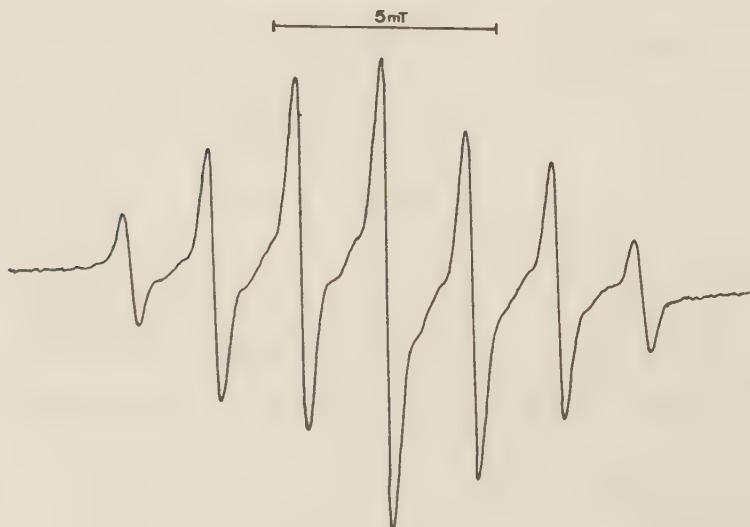
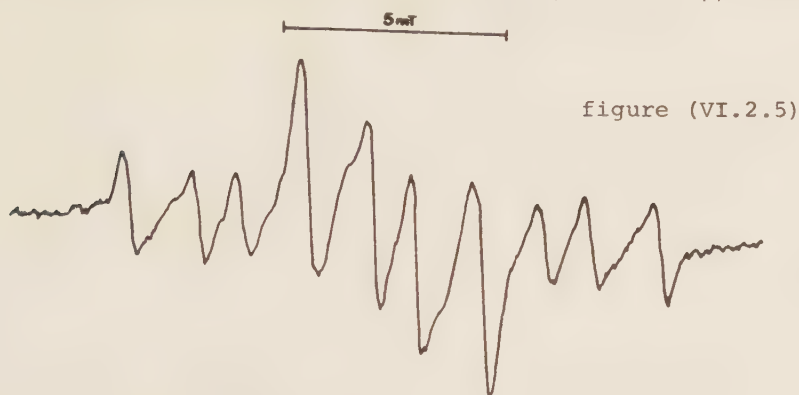


figure (VI.2.4)

Dans la même orientation, mais à 77°K on obtient le spectre de la figure (VI.2.5) où les deux protons du groupe méthylène deviennent inéquivalents et  $A_{77^\circ}(\text{}^{31}\text{P}) = A_{77^\circ}(\text{}^{13}\text{C})$ .



### VI.3.3.3 Tenseurs hyperfins

Les valeurs des tenseurs de couplage hyperfin relatifs aux protons et au phosphore déterminés dans la présente étude sont tout à fait similaires à celles obtenues précédemment /73/. Ces paramètres ainsi que le tenseur de couplage magnétique du  $^{13}\text{C}$  mesurés à température ordinaire et à 77°K figurent respectivement dans les tableaux 3 et 4.

| Couplage             | Valeurs principales (MHz) | Cosinus directeurs |            |             |
|----------------------|---------------------------|--------------------|------------|-------------|
|                      |                           | x                  | y          | z           |
| avec $^{13}\text{C}$ | $A_x = 68,3$              | $+0,02(12)$        | $0,70(61)$ | $0,70(77)$  |
|                      | $A_y = 36,9$              | $+0,79(72)$        | $0,43(90)$ | $-0,41(42)$ |
|                      | $A_z = 204,9$             | $+0,60(33)$        | $0,55(55)$ | $-0,57(22)$ |
| avec les protons     | $A_x = 48,7$              | $+0,02(00)$        | $0,64(12)$ | $0,76(70)$  |
|                      | $A_y = 74,7$              | $+0,79(10)$        | $0,45(88)$ | $-0,40(47)$ |
|                      | $A_z = 57,9$              | $+0,61(15)$        | $0,61(50)$ | $-0,49(73)$ |
| avec $^{31}\text{P}$ | $A_x = 105$               | $+0,11(99)$        | $0,63(10)$ | $0,76(64)$  |
|                      | $A_y = 119,5$             | $+0,68(60)$        | $0,50(54)$ | $-0,52(34)$ |
|                      | $A_z = 107,8$             | $+0,71(76)$        | $0,58(85)$ | $-0,37(23)$ |

Tableau 3 : paramètres RPE du radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\text{CH}_2^\bullet$  mesurés à la température ambiante

Tableau 4 : paramètres RPE du radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\text{CH}_2^\bullet$   
mesurés à 77°K

| Couplage             | Valeurs principales (MHz) | x              | y           | z           |
|----------------------|---------------------------|----------------|-------------|-------------|
| Avec $^{13}\text{C}$ | $A_x = 44,3$              | $\pm 0,10(47)$ | $0,63(11)$  | $0,76(85)$  |
|                      | $A_y = 28,8$              | $\pm 0,79(06)$ | $0,52(16)$  | $-0,32(06)$ |
|                      | $A_z = 231,3$             | $\pm 0,60(32)$ | $0,57(41)$  | $-0,55(36)$ |
| Avec $^1\text{H}(1)$ | $A_A = 33,6$              | $\pm 0,40(22)$ | $-0,78(45)$ | $-0,47(20)$ |
|                      | $A_B = 92,9$              | $\pm 0,71(65)$ | $-0,05(10)$ | $0,69(56)$  |
|                      | $A_C = 59,3$              | $\pm 0,56(99)$ | $0,61(80)$  | $-0,54(16)$ |
| Avec $^1\text{H}(2)$ | $A_A = 34,1$              | $\pm 0,43(50)$ | $0,31(91)$  | $0,84(20)$  |
|                      | $A_B = 92,4$              | $\pm 0,65(53)$ | $0,75(34)$  | $0,05(30)$  |
|                      | $A_C = 61,9$              | $\pm 0,61(74)$ | $0,57(49)$  | $-0,53(70)$ |
| Avec $^{31}\text{P}$ | $A_{\parallel} = 120,9$   | $\pm 0,68(87)$ | $0,51(57)$  | $-0,51(37)$ |
|                      | $A_{\perp 1} = 106,4$     | $\pm 0,25(21)$ | $0,83(33)$  | $-0,49(19)$ |
|                      | $A_{\perp 2} = 107,8$     | $\pm 0,67(97)$ | $0,20(92)$  | $-0,70(29)$ |

## VI.4 DISCUSSION DES RESULTATS

Remarque :

Nous avons représenté sur la figure (VI.2.6) le système d'axes moléculaire auquel toutes les valeurs principales des tenseurs se réfèrent et que nous utiliserons dans la discussion qui suit.

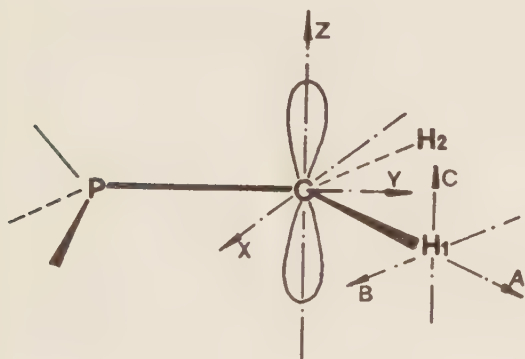


figure (VI.2.6)

### VI.4.1 INTERACTION HYPERFINE A 77°K

Nous supposons qu'à cette température le mouvement du groupe méthylène est complètement bloqué et par suite que les tenseurs hyperfins sont ceux du système stationnaire.

#### 1) Couplage avec le $^{13}\text{C}$ (radical $\text{Ph}_3\text{P}^+ - ^{13}\text{C}^\bullet\text{H}_2$ )

Les composantes du tenseur hyperfin étant probablement toutes positives, la décomposition en constantes de couplage isotrope  $a_{\text{iso}}$  et anisotropes  $B_x^0$ ,  $B_y^0$ ,  $B_z^0$  conduit aux valeurs données dans le tableau 5. Nous y mentionnons également celles relatives aux radicaux  $^{13}\text{C}^\bullet\text{H}_3$  et  $\text{H} - ^{13}\text{C}^\bullet(\text{COOH})_2$ .

Les constantes de couplage isotrope  $A_{\text{iso}}$  et anisotropes  $2B_0$  associées respectivement à un électron s et p du carbone

sont :

$A_{iso} = 3164 \text{ MHz}$ : obtenue par un calcul  
du type Hartree-Fock /16/

$2B_O = 134,3 \text{ MHz}$ : évaluée avec le paramètre  
atomique de Barnes et  
Smith /48/

On en déduit les caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron non apparié au niveau du carbone reportés dans le tableau 5.

Tableau 5

| Radical                   | Ref. | $a_{iso}$ | $B_x^O$ | $B_y^O$ | $B_z^O$ | $Cs^2\%$ | $Cp^2\%$ |
|---------------------------|------|-----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| $Ph_3P^+-^{13}\dot{C}H_2$ | -    | 101,5     | -57,0   | -72,7   | -129,7  | 3,2      | 96,5     |
| $^{13}\dot{C}H_3$         | 76   | 107,2     | -63,3   | -63,3   | -126,6  | 3,3      | 94,2     |
| $H-^{13}\dot{C}-(COOH)_2$ | 77   | 92,9      | -49,8   | -70,0   | -119,8  | 2,9      | 89,2     |

Ces résultats sont en accord avec une structure plane du fragment  $-\dot{C}H_2$ , l'électron célibataire étant principalement localisé sur l'atome de carbone dans une orbitale  $2p_\pi$ .

Il faut cependant noter, que la densité de spin  $2p$  des radicaux  $\dot{C}H_3$  et  $PhP^+-\dot{C}H_2$  calculée à l'aide de la constante de couplage anisotrope évaluée à partir des fonctions de Hartree-Fock ( $2B_O=184,4 \text{ MHz}$ ) /16/ ne dépasse pas 70%. Il est donc préférable, même pour les éléments de la première rangée d'utiliser les paramètres atomiques de Barnes et Smith.

## 2) Couplage avec les protons (radicaux $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ et $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ )

La disposition des axes principaux des tenseurs hyperfins des protons  $\alpha$  dans le radical  $\text{CH}_2(\text{COOH})$  est bien connue /7/. En particulier, les directions des liaisons C-H correspondent aux composantes de plus petites valeurs absolues. On peut donc à partir des directions principales associées à  $A_A^1$  et  $A_A^2$  calculer les angles suivants :

$2\alpha$ : angle de liaison  $\text{H}_1\widehat{\text{C}}\text{H}_2$

$\theta$ : angle entre la bissectrice de  $\text{H}_1\widehat{\text{C}}\text{H}_2$  et la direction de la composante  $A_Y$  des protons à température ordinaire

$\delta$ : angle entre la bissectrice de  $\text{H}_1\widehat{\text{C}}\text{H}_2$  et la composante  $A_Y$  du tenseur hyperfin du carbone  $^{13}\text{C}$  à  $77^\circ\text{K}$ .

| Radical                                                   | $2\alpha$   | $\theta$    | $\delta$    |
|-----------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$     | $118^\circ$ | $3^\circ$   | $4,8^\circ$ |
| $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | $117^\circ$ | $2,5^\circ$ | -           |

Les angles  $2\alpha$  sont tout à fait en accord avec une configuration  $\text{sp}^2$  du groupe méthylène et les angles  $\theta$  et  $\delta$  sont bien cohérents avec une rotation du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  autour de la bissectrice des liaisons C-H. Ceci ne laisse aucun doute en ce qui concerne l'exactitude de notre identification.

Les spectres RPE sont trop complexes pour que l'on puisse observer les transitions "interdites" et obtenir

ainsi avec certitude les signes relatifs des valeurs principales des tenseurs hyperfins. Néanmoins, par analogie aux radicaux  $\text{Ph}_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  /78/ et  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$  / 7/, la décomposition des tenseurs hyperfins des protons peut être effectuée en supposant les trois composantes négatives. Ces valeurs sont données dans le tableau 6.

Tableau 6

| Radical                                                    |                 | $a_{\text{iso}}$ | $B_A^O$ | $B_B^O$ | $B_C^O$ |
|------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|---------|---------|---------|
| $(\text{OH})_2(\text{O})\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | $^1\text{H}(1)$ | -60,7            | +32,5   | -34,2   | +1,6    |
|                                                            | $^1\text{H}(2)$ | -59,7            | +33,3   | -35,1   | +1,9    |
| $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$           | $^1\text{H}(1)$ | -61,9            | +28,3   | - 31    | +2,6    |
|                                                            | $^1\text{H}(2)$ | -62,8            | +28,7   | -29,6   | +0,9    |

On constate une grande similitude entre les constantes de couplage isotropes et anisotropes des protons de ces deux composés. Il semble donc que pour ces deux espèces, l'électron non apparié soit entièrement localisé dans l'orbitale  $2p_\pi$  du carbone.

3) Couplage avec le phosphore  $^{31}\text{P}$  (radicaux  $\text{Ph}_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ )

La question du signe des composantes du tenseur hyperfin du phosphore est très controversée /79/, /73/. Dans le tableau 8, nous avons pris en considération les deux combinaisons de signes les plus probables pour décomposer l'interaction hyperfine en termes isotropes et anisotropes.

Tableau 8

| Radical                                                     | a <sub>iso</sub> | B <sub>x</sub> | B <sub>y</sub> | B <sub>z</sub> |
|-------------------------------------------------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup> - $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | $\pm 110,7$      | $\bar{+} 5,7$  | $\pm 8,3$      | $\bar{+} 2,9$  |
| (OH) <sub>2</sub> P(O) $\dot{\text{C}}\text{H}_2$           | $\pm 116,3$      | $\bar{+} 7,7$  | $\pm 8,0$      | $\bar{+} 0,2$  |

Les composantes de l'interaction magnétique dipolaire entre un électron 2p<sub>z</sub> du carbone et un noyau de phosphore <sup>31</sup>P peuvent être calculées par la méthode de McConnell et Strathdee /80/ et pour une distance P-C=1,85Å on obtient :

$$D_x = -4,3, D_y = +7,2, D_z = -2,9 \text{ (MHz)}$$

En négligeant la polarisation de spin de la liaison  $\sigma$ , la comparaison avec les constantes de couplage anisotrope expérimentales conduit au choix du signe positif.

Toutefois, si l'on tient compte de la polarisation de la liaison  $\sigma$  (contribution négative) et d'un recouvrement p <sub>$\pi$</sub> -p <sub>$\pi$</sub>  (contribution positive), les constantes de couplage anisotrope sont données par :

$$B_x = D_x - B_o (\rho_y + \rho_z)$$

$$B_y = D_y + 2B_o (\rho_y - \frac{1}{2}\rho_z)$$

$$B_z = D_z + 2B_o (\rho_z - \frac{1}{2}\rho_y)$$

où  $\rho_x, \rho_y, \rho_z$  représentent les densités de spin dans les orbitales 3p du phosphore et 2B<sub>o</sub> est la constante de couplage dipolaire d'un électron 3p du phosphore.

En appliquant ces équations aux deux combinaisons de signes, on arrive aux valeurs du tableau 9.

Tableau 9

| Radical                | Signe positif |          | Signe négatif |          |
|------------------------|---------------|----------|---------------|----------|
|                        | $\rho_y$      | $\rho_z$ | $\rho_y$      | $\rho_z$ |
| $(HO)_2P(O)\dot{C}H_2$ | +0,0047       | +0,0069  | -0,0313       | -0,0102  |
| $Ph_3P^+\dot{C}H_2$    | +0,0029       | +0,0019  | -0,0346       | -0,005   |

La combinaison de signe positive implique une valeur de  $\rho_y$  positive qui n'est pas compatible avec un fragment  $P-\dot{C}H_2$  plan. Par contre, la combinaison négative conduit à une densité de spin  $\rho_y < 0$  qui est assez voisine de celle que l'on peut déduire de la constante isotrope. En effet, si l'on suppose que la liaison P-C est une hybride  $sp^3$ , la polarisation de spin dans l'orbitale  $p_y$  du phosphore est donnée:

$$\rho_y = 3\rho_s = 3 \frac{a_{iso}(^{31}P)}{A_{iso}(^{31}P)} = -0,033$$

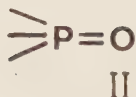
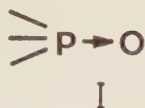
où  $A_{iso}(^{31}P)$  est la constante de couplage isotrope d'un électron 3s.

Il semble donc que la constante de couplage isotrope du phosphore soit négative et que le recouvrement  $p_\pi-p_\pi$  soit négligeable ( $\rho_z < 0$ ).

Remarque:

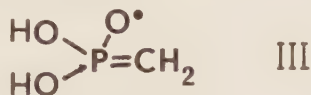
La présence du groupe phosphine oxyde dans le radical  $(HO)_2P(O)\dot{C}H_2$  devrait favoriser la formation d'une double liaison entre le phosphore et le groupe méthylène. En effet, la structure électronique de la phosphine oxyde peut être représentée par les deux formes mésomères

suivantes :



où dans la forme II, la composante  $\pi$  est une liaison du type  $3d_{\pi}-p_{\pi}$ .

Si II contribue d'une manière significative à l'état fondamental de la phosphine oxyde, alors par analogie avec le comportement du groupe carbonyle, on peut écrire la formule de résonance III.



L'analyse des tenseurs hyperfins ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) de ce radical a montré que la contribution de la forme III est peu importante, voire même négligeable. La rotation rapide à température ambiante du groupe méthylène autour de la liaison P-C confirme entièrement cette analyse.

## VI.4.2 MOUVEMENT DU GROUPE $\dot{\text{C}}\text{H}_2$

---

### VI.4.2.1 Etude expérimentale

---

Pour le radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{H}_2$  isolé, la symétrie moléculaire implique une barrière de potentiel s'opposant à la rotation du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  autour de la liaison P-C d'ordre six. Cependant, il est probable que dans le réseau cristallin la symétrie locale soit moindre et de fait, les spectres à 77°K montrent qu'il existe une forte composante d'ordre deux.

En ce qui concerne le radical  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , on peut s'attendre à trouver une situation identique, mais cette fois à cause de la symétrie de la molécule isolée. L'analyse des spectres à 77°K est en parfait accord avec cette hypothèse.

#### 1) Radical $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$

---

Si la barrière est purement d'ordre deux, les protons 1 et 2 interchangent leur position par sauts brusques. Dans ces conditions, les relations entre les composantes hyperfines des protons à 77°K et celles à température ordinaire sont données par :

$$A_x^{\text{rot}} = A_B \sin^2 \alpha + A_A \cos^2 \alpha$$

$$A_y^{\text{rot}} = A_B \cos^2 \alpha + A_A \sin^2 \alpha$$

$$A_z^{\text{rot}} = A_C$$

En prenant la moyenne des composantes hyperfines des protons 1 et 2 et l'angle  $\alpha = 58^\circ,5$  déterminé précédemment, on obtient les constantes de couplage des protons à tem-

pérature ambiante reportées dans le tableau 12.

Tableau 12

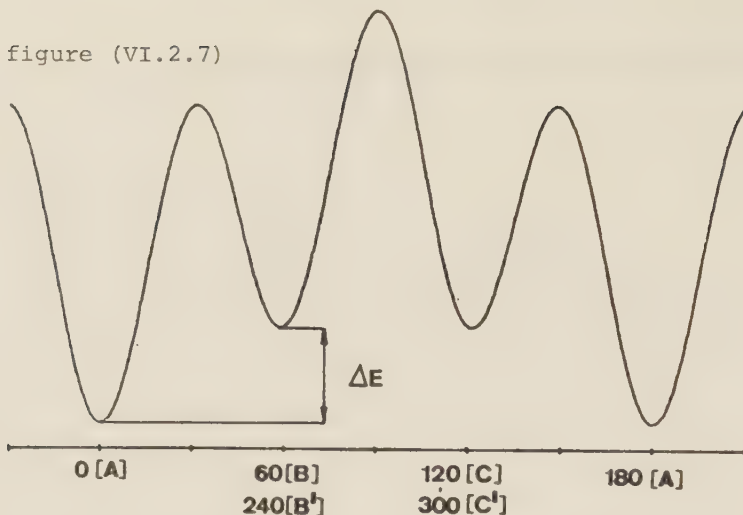
|                    | Valeurs<br>expérimentales | Valeurs<br>calculées |
|--------------------|---------------------------|----------------------|
| $A_x^{\text{rot}}$ | 45,6                      | 45,6                 |
| $A_y^{\text{rot}}$ | 76,3                      | 76,6                 |
| $A_z^{\text{rot}}$ | 57,1                      | 58,4                 |

On constate que l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est excellent. Le mouvement de réorientation apparaît donc comme une rotation pure du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  dans un double puits de potentiel.

## 2) Radical $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$

Si nous appliquons le même raisonnement à ce radical, étant donné que la rotation de  $180^\circ$  laisse les trois axes  $x, y, z$  inchangés, le tenseur hyperfin du  $^{13}\text{C}$  à  $77^\circ\text{K}$  devrait être identique à celui observé à température ambiante. L'examen des tableaux 3 et 4 du paragraphe VI.3.2.2 montre que c'est loin d'être le cas. Une explication de ce phénomène peut être facilement trouvée en admettant qu'il y a une contribution sensible d'une barrière d'ordre six. Ainsi, globalement, la barrière de rotation peut être représentée par le diagramme reporté sur la figure (VI.2.7)

figure (VI.2.7)



Le paragraphe suivant sera consacré à examiner en détail le mouvement du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  dans le radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$

#### VI.4.2.2 Analyse du mouvement dans le radical $\text{Ph}_3\text{P}^+-^{13}\dot{\text{C}}\text{H}_2$

L'analyse du mouvement de réorientation produit par une barrière du type de celle représentée sur la figure (VI.2.7) est relativement aisée dans les limites des hautes et basses températures.

A basse température, le groupe méthylène est bloqué dans les deux plus bas puits de potentiel et nous sommes en présence d'un système stationnaire. Les orientations relatives aux positions intermédiaires ne sont pas observées.

Dans la limite des hautes températures, le groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  se réoriente rapidement tout en passant plus de temps dans une composante d'ordre deux en accord avec la statistique de Boltzmann.

Si nous admettons qu'à 77°K, la limite des basses températures est atteinte (les hydrogènes étant distinguables), on peut calculer à partir des résultats obtenus à température ambiante la population des quatre états de la figure (VI.2.7) et par suite leur différence d'énergie.

# 1) Avec le couplage du carbone $^{13}\text{C}$

Si la population dans l'état BB' ou CC' est représentée par le symbole p, la population dans l'état AA' est (1-2p). Les équations reliant les composantes du tenseur hyperfin du système mobile à celles du système statique sont :

$$A_x^{\text{rot}} = A_x^{\text{O}} + \frac{3p}{2} (A_z^{\text{O}} - A_x^{\text{O}}) \quad 1'$$

$$A_y^{\text{rot}} = A_y^{\text{O}} \quad 2'$$

$$A_z^{\text{rot}} = A_z^{\text{O}} + \frac{3p}{2} (A_x^{\text{O}} - A_z^{\text{O}}) \quad 3'$$

Avant d'appliquer ces équations aux composantes du couplage hyperfin du carbone  $^{13}\text{C}$ , il faut noter que la constante isotrope calculée aux deux températures n'est pas exactement la même. Les équations 1', 2', 3' modifiées pour tenir compte de cette différence deviennent :

$$B_x^{\text{rot}} = B_x^{\text{O}} + \frac{3p}{2} (B_z^{\text{O}} - B_x^{\text{O}}) \quad 1$$

$$B_y^{\text{rot}} = B_y^{\text{O}} \quad 2$$

$$B_z^{\text{rot}} = B_z^{\text{O}} + \frac{3p}{2} (B_x^{\text{O}} - B_z^{\text{O}}) \quad 3$$

Nous obtenons ainsi deux estimations indépendantes de p qui ne donnent pas un résultat identique. A partir des équations 1 et 3, on obtient respectivement  $p=0,078$  et  $p = 0,101$ . En prenant la moyenne, soit  $p = 0,09$ , on peut comparer les constantes de couplage expérimentales à température ordinaire avec celles calculées par les

expressions 1), 2) et 3) (voir tableau 13)

| Tenseur hyperfin<br>$^{13}\text{C}$ (MHz) | valeurs<br>expérimentales | valeurs<br>théoriques |
|-------------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| $A_x$                                     | 68,3                      | 71,5                  |
| $A_y$                                     | 36,9                      | 30,6                  |
| $A_z$                                     | 204,9                     | 207,9                 |

Tableau 13

La différence entre ces deux jeux de valeurs est juste un peu plus grande que l'erreur expérimentale. Cet écart peut être dû à un mouvement supplémentaire qui n'a pas été pris en considération.

Finalement, la valeur de  $p$  permet d'estimer la différence d'énergie entre les minima des sites AA' et BB' ou CC' (figure VI.2.7).

$$\Delta E = 461\text{cm}^{-1} \quad (1320 \text{ cal/mole})$$

Une étude systématique des spectres en fonction de la température donnerait des informations sur la hauteur de la barrière de potentiel entre ces sites.

## 2) Couplage des protons

Une procédure analogue à la précédente donne les équations suivantes pour les constantes de couplage hyperfin des protons :

$$\begin{aligned} B_x^{\text{rot}} &= (B_A^{\text{O}} \cos^2 \alpha + B_B^{\text{O}} \sin^2 \alpha) (1-3p/2) + (3p/2) B_C^{\text{O}} \\ B_y^{\text{rot}} &= B_A^{\text{O}} \sin^2 \alpha + B_B^{\text{O}} \cos^2 \alpha \\ B_z^{\text{rot}} &= B_C^{\text{O}} (1-3p/2) + (B_A^{\text{O}} \cos^2 \alpha + B_B^{\text{O}} \sin^2 \alpha) 3p/2 \end{aligned}$$

où  $\alpha^2 = 1$ 'angle  $\text{HCH}$  du groupe méthylène.

En substituant les valeurs de  $2\alpha = 59^\circ$  et  $p = 0,09$  obtenues précédemment, on obtient les valeurs théoriques des constantes de couplage à température ordinaire dérivées des valeurs expérimentales à  $77^\circ\text{K}$  (tableau 14). On constate que l'accord entre ces valeurs est satisfaisant.

| Constantes de couplage<br>anisotropes des protons<br>$^1\text{H}$ (MHz) | Valeurs<br>expérimentales | Valeurs<br>théoriques |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| $B_x$                                                                   | -11,7                     | -11,3                 |
| $B_y$                                                                   | +14,2                     | 14,7                  |
| $B_z$                                                                   | - 2,5                     | - 3,1                 |

Tableau 14

### 3) Couplage du phosphore $^{31}\text{P}$

La composante du mouvement de rotation du groupe méthylène d'ordre deux ne doit avoir aucun effet sur les constantes de couplage du phosphore. En outre, l'anisotropie de cette interaction hyperfine est trop faible pour pouvoir détecter la composante d'ordre six.

#### VI.4.3 EVALUATION DE LA BARRIERE DE POTENTIEL PAR UN CALCUL D'ORBITALES MOLECULAIRES C.N.D.O. (Complete Neglect of Differential Overlap)

---

Pour le radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , il est évident que l'origine de la composante d'ordre deux dans la barrière de potentiel observée est à rechercher dans les détails de l'environnement cristallin. Par contre, dans le cas du radical  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , une barrière d'ordre deux existe même pour la molécule isolée. Afin de savoir, si pour ce radical la barrière de potentiel provient effectivement des interactions intramoléculaires, nous avons effectué des calculs du type C.N.D.O. pour évaluer l'ordre de grandeur de cette barrière. A titre de comparaison, nous avons procédé aux mêmes calculs pour les radicaux  $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $(\text{CH}_2\text{CH})_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (le radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  contient trop d'atomes pour être traité sur notre ordinateur : C.D.C.3800/81/).

##### 1) Conditions de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec le programme C.N.D.O./2 standard /82/ et la paramétrisation de Santry/83/ pour les atomes de la seconde rangée. En outre, la géométrie peut être optimisée directement par un sous-programme utilisant la méthode de Powell /84/.

Un test préliminaire portant sur le radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$  a montré que l'optimisation de la distance P-C était très importante pour obtenir le bon ordre de grandeur de la barrière de potentiel. En conséquence, nous avons calculé toutes les barrières de potentiel en permettant la relaxation de la distance P-C pour chaque angle de torsion.

##### 2) Radical $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$

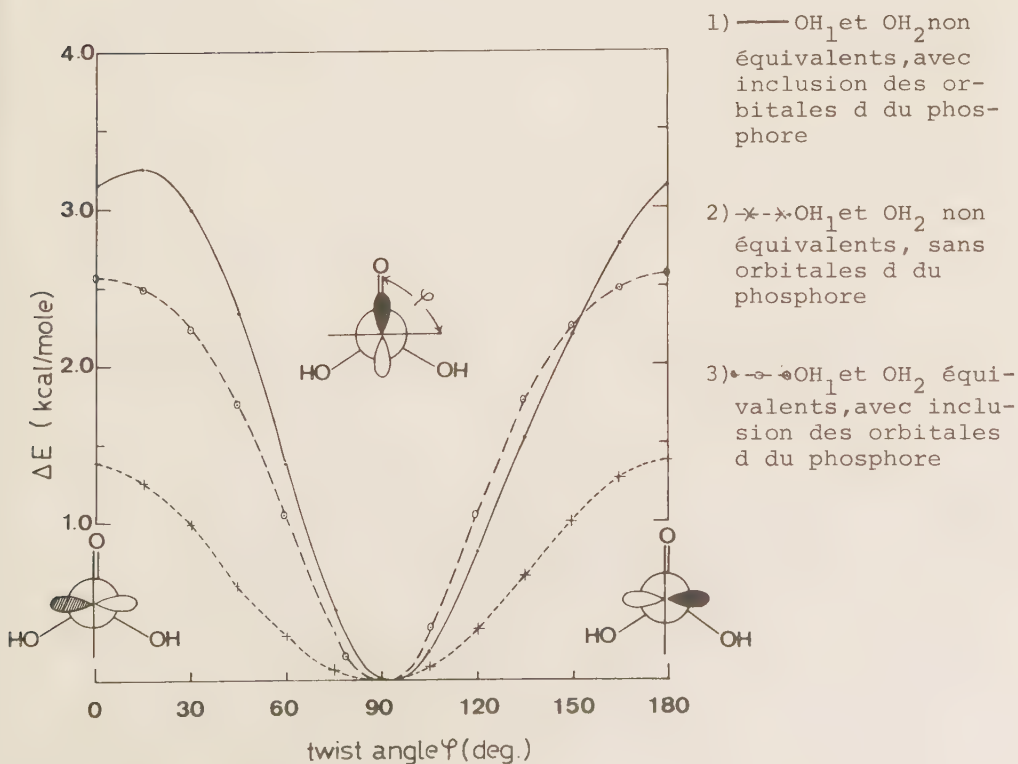
---

Nous avons utilisé d'une part, la géométrie déterminée par l'étude cristallographique /61/ pour la conformation

du groupe acide phosphonique et d'autre part, l'angle de liaison  $\hat{HCH} = 117^\circ$  déduit des mesures RPE. Les deux groupes hydroxyls n'étant pas équivalents dans le cristal, la symétrie est donc  $C_1$ . Pour évaluer l'effet d'une telle distorsion sur la barrière de potentiel, nous avons recommencé les mêmes calculs, mais cette fois en optimisant les angles de torsions  $\hat{CPOH}$  ( $120^\circ$  et  $240^\circ$ ).

Les courbes de potentiel relatives à la rotation du groupe  $\dot{C}H_2$  autour de la liaison P-C sont représentées sur la figure (VI.2.8). On constate sur cette figure que la conformation la plus stable du groupe  $\dot{C}H_2$  est celle où l'orbitale  $2p_z$  du carbone éclipse la double liaison P=O. Ceci est en accord avec une interaction par hyperconjugaison entre l'orbitale de l'électron célibataire et la double liaison.

figure (VI.2.8): courbes d'énergie potentiel calculées:



Les courbes de potentiel correspondant aux deux géométries considérées calculées sans les orbitales d du phosphore sont pratiquement identiques (une seule est représentée sur la figure (VI.2.8) ).

Par contre, des différences significatives apparaissent entre ces barrières de potentiel lorsque les orbitales d sont introduites (figure VI.2.8).

Ce résultat peut s'expliquer par la forte participation des orbitales d du phosphore à la configuration électronique du radical. En effet, la population totale dans les orbitales d s'élève à 1,7 électrons dans le cas de deux groupes OH asymétriques (A). Nous résumons dans le tableau 10 quelques résultats importants du calcul C.N.D.O./2 relatif à ce radical.

Tableau 10

| Type de calcul      | Barrière (Kcal/moles) | distance* d'équilibre C-P | *densité de spin sur C % |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| Sans orbitale d     |                       |                           |                          |
| A(OH inéquivalents) | 1,39                  | 1,955 Å                   | 97,0                     |
| B(OH équivalents)   | 1,41                  | 1,955 Å                   | 96,9                     |
| Avec orbitales d    |                       |                           |                          |
| A                   | 3,15                  | 1,815 Å                   | 84,7                     |
| B                   | 2,58                  | 1,816 Å                   | 84,4                     |

\* La distance d'équilibre et la densité de spin sont données pour la conformation la plus stable  $\varphi = 90^\circ$ .

Notons que la distance P-C après inclusion des orbitales d est en bon accord avec la valeur expérimentale (1,79 Å). Bien que les orbitales d semblent jouer un rôle non négligeable sur la barrière de potentiel, elles ne réduisent pas sensiblement la densité de spin dans l'orbitale  $2p_z$  du carbone. Ceci est en parfait accord avec l'analyse des résultats RPE.

3) Radicaux  $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $(\text{CH}_2-\text{CH})_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$

Nous avons supposé pour le fragment  $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+(\text{C}_{3v})$  une géométrie semblable à celle obtenue par diffraction électronique/85/ pour la molécule  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ . Pour  $(\text{CH}_2\text{CH})_3\text{P}^+(\text{C}_{3v})$ , nous avons pris la géométrie standard ( $R_{\text{CH}} = 1,09\text{\AA}$ ,  $R_{\text{CC}} = 1,34\text{\AA}$ ,  $\text{HCH} = 120^\circ$ ) et dans le cas de la symétrie  $\text{C}_1$  les angles de torsion expérimentaux donnés pour  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3$ /86/.

Le profit de la barrière de rotation obtenue pour le radical méthylène triméthyl phosphonium avec la participation des orbitales d est représenté sur la figure (VI.2.9). Le résumé des résultats C.N.D.O. figure dans le tableau 11.

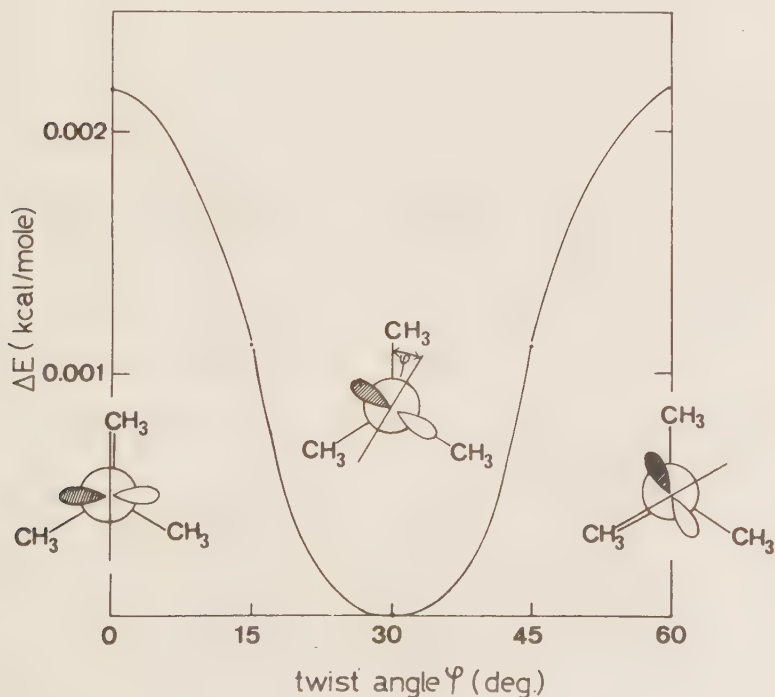


figure (VI.2.9)

La barrière résultante est très faible même après inclusion des orbitales d ( $2,2 \cdot 10^{-3}$  Kcal/moles). Ceci est en accord avec les calculs portant sur des hydrocarbures /87/, /88/ qui avaient montré que la rotation d'un groupe  $C_{2v}$  lié par une simple liaison à un groupe  $C_{3v}$  conduisait toujours à une barrière d'ordre six pratiquement nulle.

Les résultats des calculs C.N.D.O./2 concernant le radical  $(CH_2CH)_3P^+-\dot{C}H_2$  sont également reportés dans le tableau 11. Dans ce cas, lorsque le fragment  $(CH_2CH)_3P^+$  possède la symétrie  $C_{3v}$ , la barrière de potentiel d'ordre six est encore très faible (0,02 Kcal/moles), elle est plus élevée (0,68 Kcal/moles) et d'ordre deux pour un groupe phosphonium de symétrie  $C_1$ . Cette barrière est maintenant due à des interactions non-liantes entre le  $\dot{C}H_2$  et les groupes éthylènes qui sont fortement dépendantes de la position relative des atomes.

Tableau 11

| Radical                    |                                       | Barrière<br>Kcal/moles | Distance<br>d'équilibre<br>P-C (Å) | Densité *<br>de spin<br>C % |
|----------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| $(CH_3)_3P^+-\dot{C}H_2$   | sans orbitale d                       | $1,2 \cdot 10^{-3}$    | 1,941                              | 97                          |
|                            | avec orbitales d                      | $2,2 \cdot 10^{-3}$    | 1,787                              | 80                          |
| $(CH_2CH)_3P^+-\dot{C}H_2$ | symétrie $C_1$<br>avec orbitales d    | 0,68                   | 1,791                              | 80,9                        |
|                            | symétrie $C_{3v}$<br>avec orbitales d | 0,021                  | 1,796                              | 82,5                        |

On constate ici également que malgré l'inclusion des orbitales d, la densité de spin est principalement localisée dans l'orbitale  $2p_z$  de l'atome de carbone.

#### 4) Conclusions des calculs C.N.D.O.

A l'instar des radicaux alkyls /87/, /88/, dans ces radicaux phosphorés la rotation d'un groupe  $C_{2v}$  lié à un groupe  $C_{3v}$  conduit à une barrière d'ordre six voisine de zéro. Cependant, si une distorsion abaisse la symétrie du groupe  $C_{3v}$  en  $C_1$ , la barrière résultante est d'ordre deux et d'amplitude nettement plus grande.

#### Note au sujet du radical B du paragraphe VI.3.1

Les paramètres hyperfins relatifs à cette espèce radicalaire sont donnés dans le tableau 15. La précision des mesures est assez mauvaise, car ces signaux sont de très faible intensité et souvent recouverts par le spectre du radical le plus intense. Cependant, le spectre doublet de triplets étant indépendant de la température, il est fort probable que la structure de ce radical soit  $(HO)_2(O)P\dot{C}HP(O)(OH)_2$  formé par rupture d'une liaison C-H.

Tableau 15

| Couplage                        | Valeurs principales (MHz) | Cosinus directeurs |      |       |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------|------|-------|
|                                 |                           | x                  | y    | z     |
| avec un $^1H$ proton            | $A_1 = 35,6$              | 1,0                | 0,0  | 0,0   |
|                                 | $A_2 = 84,2$              | 0,0                | 0,49 | -0,86 |
|                                 | $A_3 = 51,8$              | 0,0                | 0,86 | 0,49  |
| avec le phos-<br>phore $^{31}P$ | $A_1 = 102,4$             | -                  | -    | -     |
|                                 | $A_2 = 106,7$             | -                  | -    | -     |
|                                 | $A_3 = 113,2$             | -                  | -    | -     |

## VII, EXEMPLE DE RADICAL LOCALISE SUR UN HETEROATOME DE LA COLONNE IV

---

### VII,1 INTRODUCTION

---

Dans les chapitres précédents, nous avons reporté des exemples d'informations concernant des radicaux localisés sur un hétéroatome du groupe V. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'exposer brièvement les résultats obtenus avec un radical centré sur un hétéroatome du groupe IV et ayant également des noyaux benzéniques pour ligandes. Nous avons en outre, essayé d'étudier un radical mettant en jeu l'unique isotope stable du groupe IV possédant un moment quadripolaire non nul :  $^{73}\text{Ge}$ .

Cet objectif a été réalisé en irradiant un monocristal de triphénylgermane. Nous avons ainsi piégé le radical  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$  et nous nous sommes efforcé à mettre en évidence la structure électronique de ce radical et la conformation résultante/89/.

## VII.2 PARTIE EXPERIMENTALE

---

### VII.2.1 SYNTHÈSE, PRÉPARATION ET IRRADIATION DES MONOCRISTAUX

---

Les monocristaux de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  ont été formés par lente évaporation d'une solution du produit commercial (ALFA) dans le méthanol. Nous donnons dans la figure (VII.2.1) une représentation d'un monocristal en présence du repère de référence utilisé dans l'étude RPE.

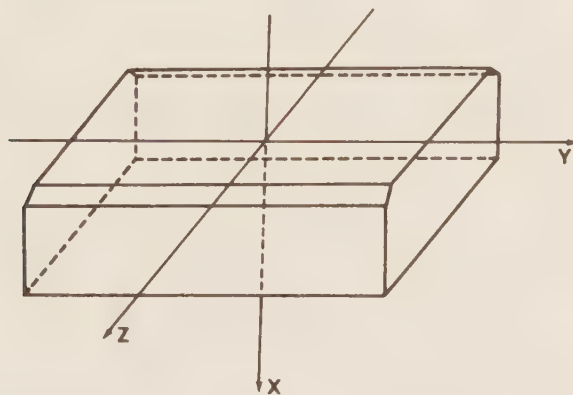


figure (VII.2.1) : monocristal de triphénylgermane

Ces monocristaux ont été irradiés pendant une période d'environ deux heures à température ambiante.

### VII.2.2 ANALYSE DES SPECTRES RPE ET RESULTATS

---

#### 1) Description des spectres

La figure VII.2.2 représente la seconde dérivée d'un spectre RPE typique. On distingue essentiellement trois

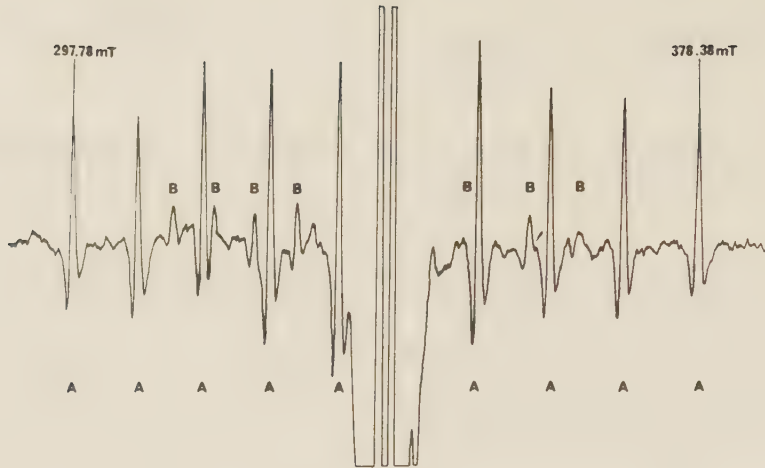


figure (VII.2.2): seconde dérivée d'un spectre RPE obtenu avec un monocristal de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  irradié ( $\text{H}_\text{O}$  perpendiculaire à l'axe z)

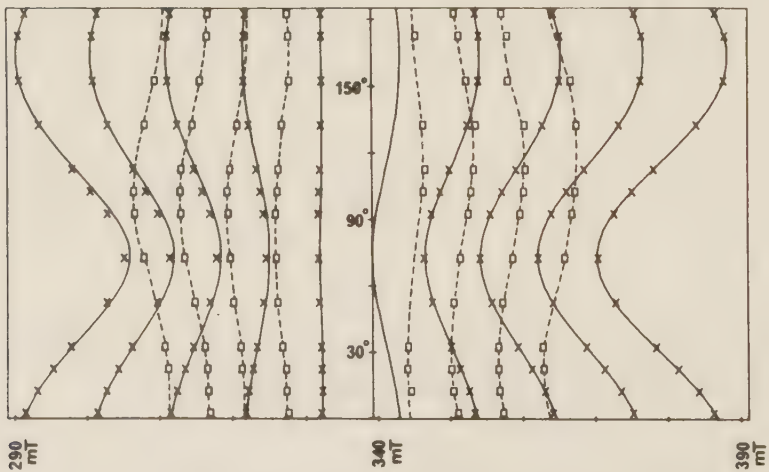


figure (VII.2.3): évolution angulaire des signaux A et B dans le plan xy

x : représente les points expérimentaux relatifs au radical  $\text{Ph}_3\text{Ge}$       □ : correspondent au radical  $\text{Ph}_3\text{Ge}$

Les courbes solides ont été calculées par diagonalisation directe de l'Hamiltonien.

ensembles de signaux :

- un signal central de grande intensité correspondant probablement à des radicaux localisés sur les isotopes non-magnétiques du germanium  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$  et  $^{74}\text{Ge}$
- un motif A composé de dix raies dont une est masquée par la présence du grand signal central. Ce motif est sans aucun doute dû à une interaction hyperfine avec l'isotope  $^{73}\text{Ge}$  de spin  $I=9/2$  (abondance naturelle 7,8%)
- des signaux B de très faible intensité qui apparaissent quelques heures après irradiation et probablement dus également à une espèce radicalaire centrée sur l'isotope  $^{73}\text{Ge}$ .

L'évolution angulaire des radicaux A et B dans le plan x y est montrée sur la figure (VII.2.3).

## 2) Détermination des tenseurs RPE

Pour un atome de spin  $I=9/2$  l'importance de l'interaction quadripolaire est fortement réduite par le terme en  $(2I(2I-1))^{-1}$  figurant dans l'expression des composantes du tenseur quadripolaire  $\underline{\underline{P}}$ . Dans le cas présent, une constante de couplage quadripolaire de 50MHz déplace les raies  $\Delta M_I=0$  au maximum de 0,02mT et l'intensité des transitions  $\Delta M_I=\pm 1$  résultante ne dépasse pas 2% de celle des transitions  $\Delta M_I=0$ . Dans ces conditions, l'interaction quadripolaire n'est malheureusement pas perceptible et un très bon accord peut être obtenu entre les points expérimentaux et les points calculés sans tenir compte du terme  $\underline{\underline{I}} \underline{\underline{P}} \underline{\underline{I}}$  dans l'Hamiltonien de spin. Les tenseurs RPE du radical A calculés par la méthode du paragraphe

III.2.2a sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : paramètres RPE du radical A

| Radical | Valeurs principales    | Cosinus directeurs |           |           |
|---------|------------------------|--------------------|-----------|-----------|
|         |                        | x                  | y         | z         |
| A       | Tenseur hyperfin (MHz) |                    |           |           |
|         | $A_1 = 201,6$          | 0,06(44)           | 0,24(03)  | 0,96(85)  |
|         | $A_2 = 198,8$          | -0,28(28)          | -0,92(63) | 0,24(87)  |
|         | $A_3 = 305,2$          | 0,95(70)           | -0,28(99) | 0,00(82)  |
|         | Tenseur $g$            |                    |           |           |
|         | $g_1 = 2,009$          | 0,01(60)           | 0,14(37)  | -0,98(94) |
|         | $g_2 = 2,007$          | -0,32(40)          | -0,93(54) | -0,14(11) |
|         | $g_3 = 2,001$          | -0,94(59)          | 0,32(29)  | 0,03(16)  |

Par analogie à la formation du radical  $\text{Ph}_3\dot{\text{Si}}$  lors de l'irradiation d'un monocristal de triphénylsilane/90/, nous avons identifié l'espèce A, créée initialement et en grande concentration, comme étant le radical  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$ .

## VII.3 DISCUSSION

---

### VII.3.1 STRUCTURE DU RADICAL $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$

---

#### 1) Tenseur spectroscopique $g$

---

Le tenseur  $g$  est caractérisé par une symétrie axiale:  $g_{||}$  est proche de la valeur correspondant à celle de l'électron libre et est aligné avec la valeur maximum du tenseur hyperfin. Ceci est en parfait accord avec l'analyse d'un radical  $\text{R}_3\dot{\text{A}}$  /16/ appartenant au groupe de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . En outre, puisque la constante de couplage spin-orbite est de  $940 \text{ cm}^{-1}$ , on peut s'attendre à des valeurs de  $g_{||}$  s'écartant notablement de celles de l'électron libre.

On peut également noter que la valeur moyenne  $g_m = 2,0056$  est très proche de la valeur de  $g = 2,0054$  observée pour le radical  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$  /92/ en solution.

#### 2) Couplage hyperfin avec le germanium $^{73}\text{Ge}$

---

Dans le tableau 2, nous donnons la décomposition du tenseur hyperfin en constantes de couplage isotrope et anisotrope. Le rapport  $\gamma$  ( $^{73}\text{Ge}$ ) étant négatif, ces constantes ont été obtenues en supposant que les trois valeurs principales sont négatives.

Les constantes de couplage correspondant à un électron s et p de valence du germanium sont :

- $A_{\text{iso}} = 1685 \text{ MHz}$  : valeur Hartree-Fock /16/ corrigée  
par la méthode de Mackey et Wood/49/  
 $2B_o = 87,5 \text{ MHz}$  : évaluée à partir des valeurs de  $\langle 1/r^3 \rangle$   
de Barnes et Smith/48/.

A l'aide de ces données, on peut évaluer les caractères  $s$  et  $p$  de l'orbitale contenant l'électron célibataire ainsi que le rapport d'hybridation  $\lambda = C_p/C_s$ . Ces données sont également reportées dans le tableau 2.

Tableau 2

| $a_{iso}$ | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ | $C_p^2$ | $C_s^2$ | $\lambda^2$ |
|-----------|----------|----------|----------|---------|---------|-------------|
| -235,2    | -70      | 33,6     | 36,4     | 80      | 14      | 5,7         |

Ces résultats sont en accord avec ceux de Sakurai /92/ qui, à partir du spectre du radical  $Ph_3\dot{G}e$  observé en solution, obtient à l'aide du couplage hyperfin des protons une densité de spin totale de 82% sur le germanium. On peut également remarquer que la constante de couplage isotrope est comparable à celle observée (235 MHz) pour le radical  $(CH_3)_3\dot{G}e$  piégé dans l'adamantane /91/.

Si l'on admet que la structure électronique du radical est uniquement constituée d'orbitales hybrides  $sp^n$ , on peut utiliser la valeur de  $\lambda^2$  (voir chapitre II) pour calculer l'angle de liaison  $\widehat{CGeC} = 113^\circ$  et l'angle de déviation de la planéité  $\theta = 15,3^\circ$ . Ceci met en évidence la différence de conformation existant avec l'homologue carboné qui est plan.

### 3) Interaction quadripolaire

Pour un radical pyramidal  $R_3\dot{A}$ , on peut montrer /20/ que le rapport entre la constante de couplage quadripolaire observée et celle d'un électron  $p$  de l'atome

central est donné par :

$$e^2 Qq_{\text{obs}} / e^2 Qq_{\text{O}} = a_p^2 (1-b) \quad e^2 Qq_{\text{O}}(^{73}\text{Ge}) = 279 \text{ MHz}$$

où  $a_p^2$  est la densité de spin p de l'orbitale contenant l'électron célibataire et b la population de l'orbitale de valence hybride s-p utilisée par l'atome central dans la liaison R-A.

Puisque la différence d'électronégativité entre le germanium et le carbone est faible,  $b \approx 1$  et la constante de couplage quadripolaire observée ne doit pas excéder quelques dizaines de MHz. Ceci est en accord avec le fait que l'on n'observe pas les transitions  $\Delta M_I = \pm 1$ .

Remarques : observation d'autres espèces radicalaires fortement localisées sur le germanium.

Lors de l'étude de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  et de  $\text{Ph}_3\text{Ge-O-GePh}_3$  irradiés de nombreuses espèces radicalaires ont été observées /93/ dont les tenseurs de couplage hyperfin sont sensiblement différents de ceux reportés précédemment pour  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$ . Ces tenseurs sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3

|                                                | (MHz) | $A_1$  | $A_2$  | $A_3$  |
|------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| <hr/>                                          |       |        |        |        |
| Monocristal de $\text{Ph}_3\text{GeH}$         |       |        |        |        |
| Radical B                                      |       | -156,8 | -165,2 | -260,4 |
| <hr/>                                          |       |        |        |        |
| Monocristal $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ |       |        |        |        |
| Radical                                        | 1     | -284   | -287   | -377   |
|                                                | 2     | -275   | -276   | -371   |
|                                                | 3     | -246   | -248   | -340   |
|                                                | 4     | -248   | -250   | -340   |
| <hr/>                                          |       |        |        |        |

Il n'est pas impossible que le radical B soit  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$  dans un site cristallin légèrement différent de celui du radical A.

En ce qui concerne les radicaux piégés dans  $\text{Ph}_3\text{Ge-O-GePh}_3$ , la comparaison entre les directions principales des tenseurs hyperfins et les directions des liaisons (structure cristalline) nous permet de suggérer que les radicaux 1 et 2 (densité de spin fortement différente de celle trouvée pour  $\text{Ph}_3\dot{\text{Ge}}$ ) correspondent au radical anion  $\text{Ph}_3\text{Ge}^{\cdot-}\text{-O-GePh}_3$ .

## CONCLUSION

Au début de ce travail, nous nous étions tout d'abord proposé de mettre en évidence l'influence de la nature de l'hétéroatome A sur la structure électronique et la conformation des radicaux de formule générale  $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$ . Nous avons montré qu'à l'exception du composé azoté, tous les radicaux  $\text{Ph}_2\dot{\text{A}}$  du groupe V ont une conformation fortement coudée, l'électron non apparié étant essentiellement localisé dans une orbitale  $p_\pi$  pure de l'hétéroatome. La densité de spin totale au niveau de cet atome augmente d'une part brutalement lorsqu'on passe de l'azote au phosphore et d'autre part, progressivement lors de la substitution: P, As, Sb. Ceci est en accord avec un accroissement de l'angle de torsion des groupes phényles accompagnant la diminution de l'angle interliaison lorsqu'on descend dans la colonne V. Précisons que seule l'obtention du tenseur de couplage quadripolaire  $\underline{p}$  relatif à  $^{75}\text{As}$  et  $^{121}\text{Sb}$  nous permet d'accéder directement à l'angle  $\widehat{\text{PhA}}\text{Ph} = 98^\circ$ . La comparaison avec l'angle  $\widehat{\text{HNH}} = 110^\circ$  reporté pour  $\dot{\text{N}}\text{H}_2/55/$  confirme l'interprétation ci-dessus.

La formation de plusieurs espèces radicalaires lors de l'irradiation d'un monocristal d'acide méthylène diphosphonique, nous a permis de mettre en évidence différentes structures de radicaux fortement localisés sur un atome de phosphore. En particulier, l'analyse de la conformation de ces radicaux à l'aide de la structure cristalline a permis de différencier une structure tricoordonnée  $\text{R}_2\dot{\text{P}}(\text{O})$  d'une structure tétracoordonnée  $\text{R}_4\dot{\text{P}}$ .

L'étude des radicaux  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$  a montré que la délocalisation de l'électron non apparié sur l'atome de phosphore est pratiquement négligeable. La participation des orbitales d de cet atome à une double liaison du type  $\text{p}_\pi-\text{d}_\pi$  semble donc très faible.

En outre, dans le cas du radical  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , il est apparu à travers l'analyse du tenseur hyperfin du carbone  $^{13}\text{C}$  (à 77°K et à température ordinaire) que le mouvement du groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  est perturbé par l'environnement. En effet, contrairement aux prévisions du calcul C.N.D.O., la barrière s'opposant à la rotation du groupe méthylène est appréciable et résulte probablement de la superposition d'une barrière d'ordre six et d'une barrière d'ordre deux due à la proximité d'un anion chlorure.

## APPENDICE

### I. TERMES DE LA MATRICE REPRESENTANT L'HAMILTONIEN (II.2.2)

a Fonctions de spin électronique qui diagonalisent le terme zeeman

Dans le système d'axes de laboratoire,  $H_{EZ}$  s'écrit:

$$H_{EZ} = \beta H_O \underline{S} \cdot \underline{k} = \beta H_O \{ X \underline{S}_X + Y \underline{S}_Y + Z \underline{S}_Z \}$$

avec  $\underline{k}$  = vecteur unitaire dirigé dans la direction de  $H_O$

$$X = g_{xx} k_x + g_{xy} k_y + g_{zx} k_z$$

$$Y = g_{yx} k_x + g_{yy} k_y + g_{yz} k_z$$

$$Z = g_{zx} k_x + g_{zy} k_y + g_{zz} k_z$$

Dans la base des fonctions propres de l'opérateur  $\underline{S}_Z$ ,  
on obtient:

$$H_{EZ} = \frac{1}{2} \beta H_O \begin{bmatrix} Z & X-iY \\ X+iY & -Z \end{bmatrix}$$

Les solutions de ce système sont:

$$E^+ = 1/2 g \beta H_O \quad |\Psi^+\rangle = \alpha |1/2\rangle + \gamma |-1/2\rangle$$

$$E^- = -1/2 g \beta H_O \quad |\Psi^-\rangle = -\gamma^* |1/2\rangle + \alpha^* |-1/2\rangle$$

$$g = (X^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{X-iY}{(2g(g-Z))^{1/2}} \quad \gamma = \frac{g-Z}{(2g(g-Z))^{1/2}}$$

Le symbole \* signifie le conjugué complexe.

b Représentation de l'Hamiltonien global

Soit  $\underline{M} = \begin{bmatrix} \alpha & -\gamma^* \\ \gamma & \alpha^* \end{bmatrix}$  la matrice unitaire qui diagonalise  $H_{EZ}$ ,  
les opérateurs de spin électronique se transforment dans la  
représentation  $|\Psi^+\rangle, |\Psi^-\rangle$  par:  $\underline{S}'_i = \underline{M}^{-1} \underline{S}_i \underline{M}$

La base de fonctions de spin choisie pour la représentation matricielle est:  $(2I+1)$  fonctions  $|\psi^+, M_I\rangle$

$(2I+1)$  fonctions  $|\psi^-, M_I\rangle$

l'Hamiltonien global devient:

$$H_S = \beta H_O \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{g}} \underline{\underline{k}} + \underline{\underline{I}} \underline{\underline{A}} \underline{\underline{S}} - g_i \beta_N H_O \underline{\underline{I}} \underline{\underline{k}} + \underline{\underline{I}} \underline{\underline{P}} \underline{\underline{I}}$$

La matrice résultante prend la forme:

|                         | $ \psi^+, M_I\rangle$ |   |   |   |   |   | $ \psi^-, M_I\rangle$ |   |   |   |   |   |
|-------------------------|-----------------------|---|---|---|---|---|-----------------------|---|---|---|---|---|
| $\langle \psi^+, M_I  $ |                       |   |   | 0 | 0 |   |                       |   | 0 | 0 | 0 |   |
|                         |                       |   |   |   | 0 |   |                       |   |   | 0 | 0 |   |
|                         |                       |   |   |   |   | 0 |                       |   |   |   | 0 |   |
|                         | 0                     |   |   |   |   |   | 0                     | 0 |   |   |   |   |
|                         | 0                     | 0 |   |   |   |   | 0                     | 0 | 0 |   |   |   |
| $\langle \psi^-, M_I  $ |                       |   |   | 0 | 0 | 0 |                       |   |   |   | 0 | 0 |
|                         |                       |   |   |   | 0 | 0 |                       |   |   |   |   | 0 |
|                         | 0                     |   |   |   |   | 0 |                       |   |   |   |   |   |
|                         | 0                     | 0 |   |   |   |   | 0                     |   |   |   |   |   |
|                         | 0                     | 0 | 0 |   |   |   | 0                     | 0 |   |   |   |   |

 termes non nuls

### 1-Terms diagonaux

$$H_{k,k} = m_s g \beta H_O + \{m_s M_I / g\} \{ X A_{xy} + Y A_{yz} + Z A_{zz} \} + P_{zz} M_I^2$$

$$((P_{xx} + P_{yy})/2) (I(I+1) - M_I^2) - g_i \beta_N H_O k_z M_I$$

### 2-Terms non diagonaux en $(M_I - 1)$

a premier quadrant

$$H_{k+1,k} = \{C_2(M_I)/4g\} \{ X A_{xx} + Y A_{xy} + Z A_{yz} \}$$

$$+ \{C_2(M_I)/4g\} \{ X A_{xy} + Y A_{yy} + Z A_{yz} \}$$

$$+ C_2(M_I) \{ [P_{xz} M_I - 1/2 P_{xz}] + i \{ P_{yz} M_I - 1/2 P_{yz} \} \}$$

$$- \{C_2(M_I)/2\} \{ g_i \beta_N H_O k_x + i g_i \beta_N H_O k_y \}$$

$$(H_{k+1,k})^* = H_{k,k+1}$$

b quatrième quadrant

idem en changeant le signe des termes hyperfins

3-Terms non diagonaux en  $M_I - 2$ ) premier et quatrième quadrant

$$H_{k+2,k} = (C_2(M_I) C_4(M_I) / 4) \{ P_{xx} - P_{yy} \} + i (C_2(M_I) C_4(M_I) / 2) P_{xy}$$

$$(H_{k+2,k})^* = H_{k,k+2}$$

4-Terms non diagonaux en  $M_I$  troisième quadrant

$$H_{k+(2I+1),k} = (M_I / 2g) \{ A_{xz} R + A_{yz} U - A_{zz} X \} \\ + i (M_I / 2g) \{ -A_{xz} U - A_{yz} S + A_{zz} Y \}$$

$$(H_{k+(2I+1),k})^* = H_{k,k+(2I+1)}$$

5-Terms non diagonaux en  $(M_I + 1)$  troisième quadrant

$$H_{k+(2I+1),k+1} = (C_1(M_I) / 4g) \{ A_{xx} R - A_{xz} X - A_{yy} S + A_{yz} Y \} \\ + i (C_1(M_I) / 4g) \{ -A_{xx} U - A_{xy} R - A_{xy} S + A_{xz} Y - A_{yy} U + A_{yz} X \}$$

$$(H_{k+(2I+1),k+1})^* = H_{k+1,k+(2I+1)}$$

6-Terms non diagonaux en  $(M_I - 1)$  troisième quadrant

$$H_{k+(2I+2),k} = (C_2(M_I) / 4g) \{ A_{xx} R + 2A_{xy} U - A_{xz} X + A_{yy} S - A_{yz} Y \} \\ + (i C_2(M_I) / 4g) \{ -A_{xx} U + A_{xy} R - A_{xy} S + A_{xz} Y + A_{yy} U - A_{yz} X \}$$

$$(H_{k+(2I+2),k})^* = H_{k,k+(2I+2)}$$

avec les définitions suivantes :

$$C_1(M_I) = (I(I+1) - M_I(M_I+1))^{1/2}$$

$$C_2(M_I) = (I(I+1) - M_I(M_I-1))^{1/2}$$

$$C_3(M_I) = (I(I+1) - (M_I+1)(M_I+2))^{1/2}$$

$$C_4(M_I) = (I(I+1) - (M_I-1)(M_I-2))^{1/2}$$

$$R = \frac{x^2 - y^2 - (g-z)^2}{g(g-z)}$$

$$S = \frac{y^2 - x^2 - (g-z)^2}{2(g-z)^2}$$

$$U = \frac{xy}{(g-z)}$$

L'intensité d'une transition est proportionnelle à :

$$|\langle \phi' | \beta H_1 \hat{S} | \phi \rangle|^2$$

$|\phi'\rangle, |\phi\rangle$  : les deux états propres entre lesquels la transition a lieu

$\underline{n}$  : vecteur unitaire perpendiculaire au champ statique  $H_0$

## II. NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS $\Delta M_I = 0$ CALCULES AU DEUXIEME ORDRE PAR LA METHODE DES PERTURBATIONS /22/

(l'énergie Zeeman nucléaire est négligée)

$$E^{(0)}(m_S, M_I) = g\beta H_0 m_S$$

$$E^{(1)}(m_S, M_I) = K m_S M_I - \frac{1}{2} (\underline{m} | \underline{P} | \underline{m}) (I(I+1) - 3M_I^2)$$

$$\begin{aligned} E^{(2)}(m_S, M_I) = & \frac{1}{2g\beta H_0} \{ |A_1|^2 m_S M_I^2 - \frac{1}{2} A_2 M_I + \frac{1}{2} A_3 m_S (I(I+1) - M_I^2) \} \\ & - \frac{1}{2K m_S} \{ |P_1|^2 M_I (4I(I+1) - 8M_I^2 - 1) \} \\ & + \frac{1}{8K m_S} \{ |P_2|^2 M_I (2I(I+1) - 2M_I^2 - 1) \} \end{aligned}$$

avec les définitions suivantes :

$$g^2 = \underline{\hat{k}} \underline{\hat{g}} \underline{g} \underline{k}$$

$$g^2 K^2 = \underline{\hat{k}} \underline{\hat{g}} \underline{\hat{A}} \underline{A} \underline{g} \underline{k}$$

$$\underline{m} = \underline{A} \underline{g} \underline{k} / K \underline{g}$$

$$|A_1|^2 = (\underline{\hat{m}} \underline{A} \underline{\hat{A}} \underline{m}) - K^2$$

$$A_2 = \det (\underline{A})$$

$$A_3 = \text{Tr} (\underline{\hat{A}} \underline{A}) - (\underline{\hat{m}} \underline{A} \underline{\hat{A}} \underline{m})$$

$$|P_1|^2 = (\underline{\hat{m}} \underline{P}^2 \underline{m}) - (\underline{\hat{m}} \underline{P} \underline{m})^2$$

$$|P_2|^2 = 2\text{Tr} (\underline{P}^2) + (\underline{\hat{m}} \underline{P} \underline{m})^2 - 4 (\underline{\hat{m}} \underline{P}^2 \underline{m})$$

les transitions  $\Delta M_I = 0$  sont égales à :

$$\Delta E_{M_I=0} = g\beta H_O + K M_I$$

$$+ \frac{1}{2g\beta H_O} \{ |A_1|^2 M_I^2 + \frac{1}{2} A_3 (I(I+1) - M_I^2) \}$$

$$- \frac{2}{K} \{ |P_1|^2 M_I (4I(I+1) - 8M_I^2 - 1) - \frac{1}{2} |P_2|^2 M_I (2I(2I+1) - 2M_I^2 - 1) \}$$

# B I B L I O G R A P H I E

- / 1/ R.OKAWARA et Y.MATSUMURA "Advances in Organometallic  
H.SCHMIDBAUR Chemistry" Vol.14  
Academic Press, New York (1976)
- / 2/ O.STELZER "Topics in Phosphorus Chemistry"  
Vol.9, Wiley-Interscience (1977)
- / 3/ G.WITTIG et SCHOLLKOPF Chem.Ber.87,1318 (1954)
- / 4/ W.C.DANEN et F.A.NEUGE-BAUER Angew.Chem.Int.Ed.,14,782 (1975)
- / 5/ E.ZAVOISKY J.Phys. U.S.S.R.,9,211 (1945)
- / 6/ J.UEBERSFELD et E.ERB Compt.rend.,242,478 (1956)
- / 7/ H.M.McCONNELL,C.HELLER, J.Am.Chem.Soc.,82,766 (1960)  
T.COLE et R.W.FRESSENDEN
- / 8/ M.KIKUCHI,N.LERAY, Chem.Phys.Lett., 12, 169 (1976)  
J.RONCIN,B.JOUKOFF
- / 9/ R.M.GOLDING et Mol.Phys.,25,1163 (1973)  
W.C.TENNANT
- /10/ A.ABRAGAM et M.H.L.PRYCE Proc.Roy.Soc.,A.,203,135 (1951)
- /11/ M.H.L.PRYCE Phys.Rev.,80, 1107(1950)
- /12/ A.J.STONE Proc.Roy.Soc.A.,271,424 (1963)
- /13/ H.M.McCONNELL J.Chem.Phys., 28,1188 (1958)
- /14/ C.FROESE J.Chem.Phys.,45, 1417(1966)
- /15/ R.E.WATSON et A.FREEMAN Phys.Rev.,123, 521 (1961)
- /16/ P.W.ATKINS et "The Structure of Inorganic  
M.C.R. SYMONS Radicals",Elsevier Publishing Comp.  
(1967)
- /17/ H.M.McCONNELL J. Chem.Phys., 24,764 (1956)
- /18/ H.M.McCONNELL et J. Chem.Phys., 28,107 (1958)  
D.B.CHESNUT
- /19/ C.H.TOWNES et B.P.DAILEY J. Chem.Phys.,17,782 (1949)
- /20/ E.A.C.LUCKEN "Nuclear Quadropole Constants",  
Academic Press,London (1969)
- /21/ Handbook of Chemistry and Physics,  
51st (1970-1971)
- /22/ M.IWASAKI J.Magn.Reson., 16,417 (1974)
- /23/ J.RINZEL et R.E.FUNDERLIC CERN Program Library,subroutine  
ALLMAT
- /24/ K.TORIYAMA et M.IWASAKI J.Am.Chem.Soc.,97,6456 (1975)

- /25/ A.ABRAGAM et B.BLEANEY "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford (1970)
- /26/ A.D.RAE J.Chem.Phys., 50, 2672 (1969)
- /27/ T.BERCLAZ, J.DIOLOT, M.GEOFFROY et L.GINET J.Phys.E.:Sci.Instrum., 10, 871 (1977)
- /28/ D.S.SCHONLAND Proc.Phys.Soc., 73, 788 (1969)
- /29/ H.A.FARACH et C.P.POOLE "Advances in Magnetic Resonance", Vol. 5, Academic Press, New York (1971)
- /30/ F.JAMES et M.ROOS CERN Program Library, subroutine MINUITS
- /31/ H.H.ROSENBROCK Comp.I., 3, 175 (1960)
- /32/ B.W.FULLAM, S.P.MISHRA et M.C.R.SYMONS J.Chem.Soc.Dalton, 2145 (1974)
- /33/ R.F.PICONE, J.B.RAYNOR et T.C.WARD J.Chem.Soc.Dalton, 392 (1977)
- /34/ W.T.COOK, J.S.VINCENT, I.BERNAL et F.RAMIREZ J.Chem.Phys., 61, 3479 (1974)
- /35/ M.GEOFFROY, E.A.C.LUCKEN et C.MAZELINE Mol. Phys., 28, 839 (1974)
- /36/ J.M.PREER, D.TSAY et H.B.GRAY J.Am.Chem.Soc., 94, 1875 (1972)
- /37/ A.R.LYONS et M.C.R.SYMONS J.Am.Chem.Soc., 95, 3483 (1973)
- /38/ M.GEOFFROY, L.GINET et E.A.C.LUCKEN J.Chem.Phys., 66, 5292 (1977)
- /39/ M.GEOFFROY, L.GINET et E.A.C.LUCKEN J.Chem.Phys., 65, 729 (1976)
- /40/ L.GINET et M.GEOFFROY Helv.Chim.Acta., 57, 1761 (1974)
- /41/ S. GOLDSCHMIDT et F. OBERMEIER Liebigs Ann.Chem., 588, 24 (1954)
- /42/ J.WETZEL Z.Kristallogr., 104, 305 (1942)
- /43/ J. ALLEMAND (communication privée)
- /44/ S.P.MISHRA et M.C.R.SYMONS Tetrahedron Lett., 41, 4064 (1973)
- /45/ L.B.KNIGHT et W.WELTNER J.Chem.Phys. 55, 2061 (1971)
- /46/ C.M.HARD et P.COODIN J.Chem.Solids, 28, 523 (1967)
- /47/ S.FRAGA, J.KARNOWSKI et K.M.S.SAXENA Handbook of Atomic Data, Elsevier, New York (1976)

- /48/ R.G.BARNES et W.V.SMITH Phys.Rev.93,95 (1934)
- /49/ J.H.MACKEY et D.E.WOOD J.Chem.Phys.,52,4914 (1970)
- /50/ P.W.ATKINS,M.C.R.SYMONS et H.W.WARDALE J.Chem.Soc.,5215 (1964)
- /51/ R.P.LATTIMER,R.L.LUCZ-KOWSKI,A.J.ASHE et A.L.MEINZER J.Mol.Spectrosc.57,428 (1975)
- /52/ J.A.S.SMITH J.Chem.Educ.,48,A77 (1971)
- /53/ F.A.NEUGEBAUER et S.BAMBERGER Chem.Ber.107, 2362 (1974)
- /54/ M.GEOFFROY et E.A.C. LUCKEN Mol.Phys.,22,257 (1971)
- /55/ J.P.MICHAUT,J.RONCIN et R.MARX Chem.Phys.Lett.,36,599 (1975)
- /56/ R.N.DIXON Mol. Phys.,10,1 (1966)
- /57/ W.GORDY et R.COOK "Microwave Molecular Spectra", Wiley-Interscience,New York (1970)
- /58/ W.NELSON,G.JACKEL et W.GORDY J.Chem.Phys.,52,4572 (1970)
- /59/ A.R.LYONS et M.C.R.SYMONS J.Chem.Soc.II.,Faraday,68,502 (1972)
- /60/ A.JUNG,S.BISAZ et H. FLEISCH Calcif.Tis.Res.,11,269 (1973)
- /61/ D.de LAMATTER, J.J.McCULLOUGH et C.CALVO J.Phys.Chem., 77, 1146 (1973)
- /62/ S.W.PETERSON,E.GEBERT, A.M.REIS,M.E.DRUYAN,G.W. MASON et D.F.PEPPARD J. Phys.Chem.,81,466 (1977)
- /63/ M.GEOFFROY,L.GINET et E.A.C.LUCKEN Mol.Phys., 31,745 (1976)
- /64/ C.H.ROY Chem.Abst.,65,3908d (1966)
- /65/ D.J.WHELAN Aust.J.Chem.,26,1356 (1973)
- /66/ D.GRILLER et B.J.ROBERTS J.Chem.Soc.,Perkin Trans II, 1339 (1973)
- /67/ M.GEOFFROY et E.A.C.LUCKEN Mol. Phys.,24,335 (1972)
- /68/ C.HELLER et H.M.McCONNELL J.Chem.Phys.,32,1535 (1960)
- /69/ W.DAMEREAU,G.LASSMANN et K.LOHS J.Magn.Reson.,5,408 (1971)
- /70/ G.LASSMANN,W.DAMEREAU et K.LOHS Z.Naturf.,24B, 1381 (1969)
- /71/ T.GILLBRO,C.M.L.KERR et F. WILLIAMS Mol.Phys.,28,1225 (1974)

- /72/ J.R.MORTON Mol.Phys., 6,193 (1963)
- /73/ C.MAZELINE et E.A.C.LUCKEN J.Chem.Soc.A.439 (1967)
- /74/ M.GEOFFROY,L.GINET et E.A.C.LUCKEN Mol.Phys. (sous presse)
- /75/ M.GEOFFROY,L.GINET et E.A.C.LUCKEN Mol.Phys.,28,1289 (1974)
- /76/ M.T.ROGERS et L.D.KISPERT J.Chem.Phys.,46,221 (1967)
- /77/ A.HORSFIELD,J.R.MORTON et D.H.WHIFFEN Mol. Phys.,4,327 (1961)
- /78/ E.A.C.LUCKEN et C.MAZELINE J.Chem.Soc.A.,1074 (1966)
- /79/ A.BEGUM,A.R.LYONS et M.C.R.SYMONS J.Chem.Soc.A.,2388 (1971)
- /80/ H.M.McCONNELL et J.STRATHDEE Mol. Phys.,2,129 (1959)
- /81/ J.WEBER,L.GINET et M.GEOFFROY Chem.Phys.Lett.,41,507(1976)
- /82/ P.A.DOBOSH C.N.D.O. et I.N.D.O.Molecular Orbital Program,QCPE 142, Indiana University,Bloomington (1974)
- /83/ D.P.SANTRY et G.A.SEGAL J.Chem.Phys.,47,158(1967)
- /84/ M.J.D.POWELL Comput.I.,5, 147 (1962)
- /85/ H.K.WANG Acta.Chem.Scand.,19,879 (1965)
- /86/ A.T.McPHAIL,G.M.SEMENIUK et D.B.CHESNUT J.Chem.Soc.A.,2174(1971)
- /87/ J.E.WILLIAMS,Jr.,V.BUSS, L.C.ALLEN,P.v.R.SCHLEYER, W.A.LATHAN,W.J.HEHRE et J.A.POPLE J.Am.Chem.Soc.,92, 2141(1970)
- /88/ Y.ELLINGER,R.SUBRA,B.LEVY, P.MILLIE et G.BERTHIER J.Chem.Phys.,62,10 (1975)
- /89/ M.GEOFFROY,L.GINET et E.A.C.LUCKEN Chem.Phys.Lett.,38,321 (1976)
- /90/ M.GEOFFROY et E.A.C.LUCKEN Helv.Chim.Acta,52,813 (1970)
- /91/ R.V.LLYOD et M.T.ROGERS J.Am.Chem.Soc.,95,2459(1973)
- /92/ H.SAKURAI,K.MOCHIDA et M.KIRA J.Organometal.Chem.,124, 235 (1977)
- /93/ M.GEOFFROY et L.GINET Helv.Chim.Acta.,59,2536 (1976)









